

2003-313637

(54) [Title of the Invention] HIGH STRENGTH STEEL SHEET BEING EXCELLENT IN MACHINABILITY, PLATABILITY AND TOUGHNESS AND HAVING FINE TEXTURE, AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57) [Abstract]

[Problem] To produce a high strength steel sheet being excellent in balance between the strength and ductility while having good weldability, toughness and palatability by forming fine crystal grains while reducing the amount of addition of alloys that causes the production cost to increase, and having good applicability by maintaining fine crystal grains even when the temperature increases by plating and welding.

[Solving Means] The invention provides a high strength steel sheet being excellent in machinability and toughness and a method for producing the same, wherein addition of Cr and Ni is not essential, and the crystal grain diameter of the ferrite phase in the metallic texture is controlled to be not larger than 5.0 μm by allowing N to contain in a proportion of 0.05 to 4.0 %, by controlling the proportion of Mn to be not larger than 10.0 % and the proportions of Si and Al to be not larger than 4.0 %, respectively, and by adding Ti, Nb and B, if necessary, for controlling the amount of nitrides formed.

[Claims]

[Claim 1] A high strength steel sheet being excellent in machinability, platability and toughness and having a fine texture, wherein

said steel sheet comprising, in % by mass, 0.0001 to 0.2 % of C, not larger than 4.0 % of Si, 0.01 to 10.0 % of Mn, 0.001 to 0.5 % of P, 0.0001 to 0.1 % of S, not larger than 4.0 % of Al and 0.05 to 4.0 % of N, and

said steel sheet comprising crystal grains with an average diameter of not larger than 5.0 μm .

[Claim 2] The high strength steel sheet being excellent in machinability, platability and toughness and having a fine texture according to Claim 1, wherein said steel containing not larger than 20.0 % of Cr.

[Claim 3] The high strength steel sheet being excellent in machinability, platability and toughness and having a fine texture according to Claim 1 or 2, wherein said steel containing not larger than 10.0 % of Ni.

[Claim 4] The high strength steel sheet being excellent in machinability, platability and toughness and having a fine texture according to Claim 1 to 3, wherein said steel further containing at least one of not larger than 0.2 % of Ti, not larger than 0.2 % of Nb and not larger than 0.02 % of B.

[Claim 5] The high strength steel sheet according to Claim 1 to 4 being excellent in machinability, platability and toughness and having a fine texture, wherein the concentrations of elements except N in the steel material are substantially uniform.

[Claim 6] The high strength steel sheet being excellent in machinability, platability and toughness and having a fine texture according to Claim 1 to 5, wherein the volume ratio of a ferrite phase is substantially no less than 50 %, and the proportion of an austenite phase is not larger than 20 %.

[Claim 7] A method for producing a high strength steel sheet being excellent in machinability, platability and toughness and having a fine texture, wherein the increment of N-content is

made to be no less than 0.03 % by nitriding the steel sheet so that the N-content is no less than 0.05 % in producing the steel sheet according to Claims 1 to 6.

[Claim 8] The method for producing a high strength steel sheet being excellent in machinability, platability and toughness and having a fine texture according to Claim 7, wherein the increment of N-content is made to be no less than 0.03 % by keeping the temperature of the steel sheet at no less than 550°C for no less than 1 second in an atmosphere containing no less than 0.5 % of ammonia so that the N-content is no less than 0.05 %.

[Claim 9] The method for producing a high strength steel sheet being excellent in machinability, platability and toughness and having a fine texture according to Claim 8, wherein the increment of N-content is made to be no less than 0.03 % by keeping the steel sheet in a temperature range of 550 to 800°C for no less than 1 second in an atmosphere containing no less than 0.5 % of ammonia so that the N-content is no less than 0.05 %.

[Claim 10] The method for producing a high strength steel sheet being excellent in machinability, platability and toughness and having a fine texture according to Claims 7 to 9, wherein the crystal grain diameter is controlled to be not larger than 5.0 μm by heat-treating at a temperature of no less than 800°C after adjusting the N-content to no less than 0.05 % by the nitriding treatment.

[Claim 11] The method for producing a high strength steel sheet being excellent in machinability, platability and toughness and having a fine texture according to Claims 7 to 10, wherein the steel sheet is made to stay in a temperature range of 50 to 550°C for no less than 10 seconds after adjusting the N-content to no less than 0.05 % by the nitriding treatment, and is supplied for use without keeping it at a temperature exceeding 550°C.

[Claim 12] The method for producing a high strength steel sheet being excellent in machinability, platability and toughness and having a fine texture according to Claims 7 to 11, wherein the steel sheet is cooled from a temperature of no less than 650°C to not larger than 400°C at a cooling speed of 10°C/second after adjusting the N-content to no less than 0.05 % by the nitriding treatment, is made to stay in a temperature range of 50 to 550°C for no less than

10 seconds, and is supplied for use without keeping it at a temperature exceeding 550°C.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention] The invention relates to a steel sheet used for automobile parts, construction materials, electric and mechanical parts and containers and a method for producing the steel sheet. In particular, the invention relates to a steel sheet and a method for producing the same. The steel sheet is excellent in strength, machinability, weldability and toughness that are necessary for applications as described above, and is capable of having good adhesive properties of plating films and coating films without impairing these characteristics.

[0002]

[Description of the Related Arts] The characteristics that have been required in members used in various application fields include strength as structural members and workability for forming the members, weldability and welding strength at joint portions with other members, toughness during use, paintability for enabling surface treatment for giving corrosion resistance, and adhesive property of plating films. Since workability of a material is usually deteriorated as the strength increases, steel sheets are required to be compatible between workability and strength. While the method for enhancing the strength available include dislocation hardening, solid solution hardening and texture hardening, drawbacks in these methods have not been solved yet in the currently available technologies as described below.

[0003] While a large number of dislocations are introduced into the texture by machining and martensite transformation in dislocation hardening, ductility is remarkably deteriorated in dislocation hardened materials in which a large number of dislocations have been already formed before machining, since ductility itself is expressed in the process for increasing the dislocation density. It is also a drawback of dislocation hardening that the steel sheet is largely softened at welded portions to decrease the welding strength since the number of the dislocations rapidly decreases by a temperature increase by welding. While the balance

between the strength and ductility is relatively good in the solid solution hardening caused by Si, Mn and P, it has drawbacks that surface defects are liable to occur by forming oxides and adhesive properties of the coating film and plating film are poor.

[0004] Texture hardening is roughly classified into so-called fine grain hardening, in which the steel sheet is reinforced by crystal grain boundaries formed by fining single phase textures, and hardening by taking advantage of a second phase. Although precipitates in ferrite steels are used in the art for taking advantage of fining of the grains as disclosed in “Iron and Steel”, Vol. 85, p691, published by the Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ) (non-patent document 1), the crystal grain diameter capable of practically attaining by the conventional art is several micrometers at most. It is practically difficult to control grain diameters to be fine since the processing temperatures and conditions should be strictly controlled. Fining the grains also involves the problems that the ductility obtained by texture hardening is lower than the ductility attained by solid solution hardening since the precipitates serve as starting points of fracture, and crystal grains at the welded portions are coarsened since the precipitates are melted or coarsened by the effect of heat by welding.

[0005] While an art for obtaining a stable fine texture with a size of about 2 μm in austenite steels is disclosed in “Material and Processes”, Vol. 15, p450, published by the ISIJ (non-patent document 2), the production cost is high because a large quantity of Cr and mechanical ironing treatment as well as heat treatment at high temperatures more than 1000°C are required. Technologies for forming crystal grains having a size of smaller than 1 μm have been developed as a collaboration project between the industrial section and academic section, and are disclosed in “Material and Processes”, Vol. 14, p502, published by the ISIJ (non-patent document 3), Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) Nos. 2000-73034 (patent document 1) and 2000-96137 (patent document 2). However, quite high strain is given to the material by mechanical milling in these methods, and the material becomes so thermally unstable that there may be many problems in the applications that require welding.

[0006] Steel sheets taking advantage of a machining-induced transformation by which the

austenite phase remaining in the steel sheet is transformed into a harder martensite phase have been developed as high strength steel sheets excellent in the balance between the strength and ductility. The steel sheet comprises 0.07 to 0.4 % of C, 0.3 to 2.0 % of Si and 0.2 to 2.5 % of Mn as basic alloy components without containing any expensive alloy elements, and the austenite phase is left behind in the metallic texture of the steel sheet at room temperature as a result of bainite transformation at about 400°C after forming the austenite phase at a high temperature two phase region. Such steel is called as a “residual austenite steel” or “TRIP steel”, and these technologies are disclosed, for example, in JP-A Nos. 1-230715 (patent document 3), 1-79345 (patent document 4) and 9-241788 (patent document 5).

[0007] However, since the austenite phase is left behind in these steel sheet by taking advantage of peculiar bainite transformation, intended metallic textures cannot be obtained unless heat-treatment conditions (temperature and time) are strictly controlled, which causes assurance of good strength and ductility and improvement of the yield to be prevented.

Furthermore, since the adhesive property of zinc plating is poor since a Si content of as large as 0.3 to 2.0 % is required while preferable metallic textures are often broken due to thermal hysteresis by hot-dip plating, a wide range of industrial application of this technology was difficult.

[0008] High-N stainless steels have been disclosed in Japanese Patent Application Laid-Open Nos. 8-134596 (patent document 6), and 2000-129401 (patent document 7) as steels containing a large proportion of N. However, these steels are so-called normal stainless steels that require a large quantity of Cr and Ni. The material is neither controlled by taking deterioration of machinability and ductility as high strength steel into consideration, nor improvements of characteristics by ultra-fining of the crystal texture has been attempted in these technologies.

[0009]

[Reference Document]

(1) patent document 1 (JP-A No. 2000-73034)

(2) patent document 2 (JP-A No. 2000-96137)

- (3) patent document 3 (JP-A No. 1-230715)
- (4) patent document 4 (JP-A No. 1-79345)
- (5) patent document 5 (JP-A No. 9-241788)
- (6) patent document 6 (JP-A No. 8-134596)
- (7) patent document 7 (JP-A No. 2000-129401)
- (8) non-patent document 1 ("Iron and Steel", Vol. 85, p691, published by the ISIJ)
- (9) non-patent document 2 ("Material and Processes", Vol. 15, p450, published by the ISIJ)
- (10) non-patent document 3 ("Material and Processes", Vol. 14, p502, published by the ISIJ)

[0010]

[Problems to be Solved by the Invention] An object of the invention is to provide a high strength steel sheet that is able to be endowed with high strength and high toughness without not so largely deteriorating ductility by forming a thermally stable fine crystal grain structure by a simple heat treatment with high productivity without using any special additive elements. The steel sheet of the invention does not loss its characteristics after a thermal hysteresis caused by welding and plating, maintains initial characteristics under various application conditions, and is able to be used as a steel sheet subjected to a highly corrosion resistive surface treatment due to good adhesive property of plating films. Another object of the invention is to provide a method for producing the steel sheet as described above.

[0011]

[Means for Solving the Problems] The present inventors have made intensive studies on the relation between the crystal grain diameter and stability thereof, and on the components of the steel for providing a high strength steel sheet capable of attaining the above-mentioned objects, and have completed the invention. The features of the invention are as follows. While N has been known as an element for stabilizing the austenite phase, refining of steels is difficult in conventional production process in which N is added in a high concentration in a blasting process. A high quality steel sheet cannot be obtained by this method since gases generated in the casting process are left behind as bubbles in the steel ingot after solidification. Accordingly,

wide range of characteristics such as machinability, toughness and corrosion resistance of the high-N steel sheet as an object of the invention have not been investigated and remained unknown.

[0012] The present inventors have investigated the method for allowing N to be contained in the steel sheet after casting until it is used as a product. The present inventors have found that a quite fine crystal texture can be obtained by allowing the steel sheet to experience a specified thermal hysteresis after adding large amount of N, the fine texture is quite stable, and the steel sheet comprising such texture exhibits good machinability while it has a high strength. The present inventors have completed the invention by further investigating, based on the discoveries above, the effects of elements such as Si, Mn, C and Al, and of trace elements such as Ti and B, nitriding conditions, and thermal hysteresis for controlling the steel sheet to have a desired metallic texture.

[0013] The features of the invention are:

- (1) to enable N to be contained in a high concentration;
- (2) to control the amount of Mn in an appropriate range for controlling transformation behaviors;
- (3) to control the contents of Si, Al, B and Ti for forming nitrides in appropriate ranges;
- (4) to control the amount of reinforcing elements such as C, Si, Mn and P in order to control the strength and ductility of the steel sheet by controlling the strength of each phase that forms the metallic texture; and
- (5) to control the thermal hysteresis so that the proportions of the austenite, martensite and bainite phases are controlled when a composite texture is utilized.

[0014]

[Embodiment] The reason why the steel component is restricted will be described in detail hereinafter. N is a most crucial element of the invention. A larger amount of N is necessary for obtaining the fine texture as a feature of the invention. While the mechanism thereof is not clear yet, a ferrite-austenite transformation may be considered to be responsible for forming

ultra-fine grains as a feature of the invention in addition to the effect of Mn to be described below, since N is an element necessary for forming the austenite phase. While such effect cannot be exhibited or addition of a high concentration of alloys or a strict heat treatment is required when the N concentration is less than 0.05 %, the lower limit of the N concentration is 0.05 %. A concentration of at least 0.3 % is necessary when conventional machining steels used for automobile parts are used as base steels.

[0015] On the other hand, the upper limit of the N-content is 4.0 %, since a long nitriding time is necessary for enhancing the N-content and the excess N-content tends to form a large quantity of Fe-nitrides in the steel that may impair ductility. The content of N may be enhanced to about 2 % for increasing the N-content using a usual continuous annealing line operated for about one minute when the so-called conventional steel used for automobile parts is used as the base steel. The lower limit is preferably 0.10 %, more preferably 0.20 %, further preferably 0.30 %, and far more preferably 0.35 %. The upper limit is preferably 2.0 %, more preferably 1.0 %, further preferably 0.80 % and far more preferably 0.60 %.

[0016] Mn is also a crucial element of the invention, and is considered to be responsible for forming ultra-fine grains by affecting the transformation behavior since Mn is an element for stabilizing the austenite phase as N does. The content of Mn may be not so high when the content of N is sufficiently high and the effects of other austenite phase-stabilizing elements such as C, Ni can be sufficiently utilized. However, the content of Mn may be not necessarily reduced with an additional cost since Mn is an element inevitably contained in steel materials. The lower limit of the Mn content is 0.01 %. Mn is a quite effective element for allowing the fining effect of the crystal grains to be efficiently exhibited in the so-called conventional steel which does not contain so much Ni and the like.

[0017] The effect of Mn is small, or adding the alloy elements in a high concentration or a strict heat-treatment is necessary for obtaining an expected effect when the Mn concentration is less than 0.6 %. Accordingly, the content of Mn is desirable no less than 0.8 %, more preferably no less than 1.0 %, and further preferably no less than 1.2 %, still further preferably

no less than 1.5 %. A content of about 1.7 % is necessary when the so-called conventional machining steel that is used for automobile parts is used as base steel. While the upper limit is not required to be particularly restricted, an excess addition not only causes an increase of cost but also tends to cause surface defects and a problem on the surface treatment. Accordingly, the upper limit is 10 % since a too large content of Mn may excessively stabilize the austenite phase, and a large amount of the austenite phase is left at room temperature to impair the fining effect of the crystal grains mainly comprising the ferrite phase. The upper limit is more preferably 6.0 %, further preferably 4.0 %, far more preferably 3.0 %, and particularly 2.5 %.

[0018] While Si is an element usually added for producing the high strength steel sheet by solid solution hardening, an excess addition makes the production of the steel sheet difficult by a conventional process, since cold-rollability is deteriorated when the steel sheet is produced via cold-rolling. The excess addition is also not preferable since nitride is formed by the excess addition in the high N-content steel such as the steel sheet of the invention, and ductility as well as the effect of N for fining the texture are decreased. Si is an effective element for attaining high strength without so largely deteriorating ductility when the amount of addition of Si is appropriate, or 0.001 to 4.0 %. The amount of addition is not larger than 3.0 %, preferably not larger than 2.0 %, for suppressing the nitride from being formed. The amount of addition is preferably not larger than 1.0 %, more preferably not larger than 0.5 %, and further preferably not larger than 0.2 %, in view of platability and surface properties.

[0019] While Al is used as a deoxidation material, an excess addition of Al is not preferable since Al is a stronger nitride forming element than Si is. Moreover, molten steel containing a large amount Al may readily plug the nozzle in a casting process and inhibits productivity while it damages the surface of the steel sheet. Accordingly, the content of Al is not larger than 4.0 %, preferably in the range of not larger than 2.5 %, more preferably in the range of not larger than 1.5 %, and further preferably in the range of not larger than 0.5 %.

[0020] Ti, Nb and B are also strong nitride-forming elements, and excess addition of them is not preferable. However, these elements may be effectively used, if necessary, since they have

an effect for enhancing the crystal grain fining effect by forming quite minute nitride phases when they are used in an appropriate amount, and are able to remarkably strengthen the steel sheet to an extent more than offset of deterioration of ductility. The content of Ti and Nb each is not larger than 0.2 %, more preferably not larger than 0.1 %, and the content of B is not larger than 0.02 %, more preferably not larger than 0.005 %.

[0021] C is not needed to be purposely added since ductility may be deteriorated by forming a cementite phase by adding an excess amount of C, while a strict control of thermal hysteresis is required for controlling the cementite phase from being formed and complicated transformation behaviors caused by the cementite phase. However, since C is an element for stabilizing the austenite phase, the effect for fining the crystal grains by the mechanism according to the invention is favorably affected when the amount of addition is appropriate. The lower limit of the N-content for attaining the effect of the invention is relaxed, and the load for increasing the N-content by nitriding is reduced. While the lower limit of the C-content is about 0.0005 % considering the decarbonization cost, it is possible in the invention to obtain a ultra-low carbonization steel that can be hardly obtained by the conventional methods since decarbonization is effected as the nitriding process is proceeded. Accordingly, the lower limit of the C-content is determined to be 0.0001 %. The upper limit is 0.2 % when the balance between the austenite phase stabilizing effect and cementite forming effect is taken into consideration. While the content is preferably not larger than 0.1 %, a content of not larger than 0.05 % arises no problem in the so-called conventional steel used for automobile parts.

[0022] Ni and Cr are significant in the invention. Steels containing no less than about 0.1 % of N have been produced as so-called stainless steels that contain a large quantity of Ni and Cr. However, the upper limit of the N-content is about 0.03 % in the so-called conventional steel that does not contain large quantities of Cr and Ni and is used for the automobile parts as the object of the invention. Such regulation is provided because the amount of dissolved N is thermodynamically restricted in a blast process by which the component of the steel is

controlled. In addition, the capacity for enabling N to form a solid solution in the steel is largely reduced and N is bubbled as a gas by a temperature decrease during solidification in the casting process, and blow-holes are evidently generated to remarkably deteriorate the surface property of the steel sheet.

[0023] On the other hand, it is possible to produce a steel containing a large quantity of N in the so-called stainless steel that contains about ten percent to several tens of percent of Cr and Ni, since the amount of the thermodynamically permissible N dissolved in the steel including the molten steel is remarkably increased. However, the upper limit of the N-content is about 0.3 % at most in the stainless steel produced by conventional methods. Since most of N in the conventional high N-content stainless steel is consumed for forming Cr nitride, and since the production process is not controlled considering that various nitrides and carbides are formed by taking the transformation behavior affected by the nitride and carbide into consideration, the effect for forming ultra-fine grains as one of the crucial inventive steps of the invention has not been utilized at all. The process of the invention is not restricted by the thermodynamic principle since N is added in the solidification step, and N is able to be contained in a high concentration without allowing the steel to contain high concentrations of Cr and Ni. However, it is possible in the invention to add Cr and Ni for the purposes other than the purpose of the invention such as endowing the steel with corrosion resistance.

[0024] It is not preferable to add excess Cr since it is a strong nitride forming element. The preferable range of addition of Cr is not larger than 20 % considering the effect on corrosion resistance and the cost of addition. The amount of addition is preferably not larger than 10 %, more preferably not larger than 5 %, and the effect of forming the nitride is largely reduced when the amount of addition is not larger than 3 %. Ni is an element for stabilizing the austenite phase, and favorably affects the invention. However, the amount of addition is not larger than 10 % considering the cost of addition. Adding an excess amount of Ni causes excessive stabilization of the austenite phase, and a large quantity of the austenite phase is left behind at room temperature to impair the fining effect of the crystal grains mainly comprising

the ferrite phase. Since it is advantageous for the production cost to utilize Mn that have a comparative effect to that of Ni with respect to the ultra-fining effect via transformation, the content of Ni is preferably not larger than 5 %, more preferably not larger than 2 %.

[0025] While the content of P is not required to be particularly restricted, the element is effective for obtaining a high strength without deteriorating ductility as Si is so long as the content of P is appropriate. P intrinsically has an effect for fining the crystal grains as Nb does, and is able to remarkably enhance the strength of the steel by exhibiting an effect for compensating the effect for forming ultra-fine grains according to the invention to an extent enough for compensating deterioration of ductility. Accordingly, it is effective to utilize P, if necessary. The content of P is 0.001 to 0.5 % considering the balance between the cost for removing P and deterioration of ductility caused by adding excess P.

[0026] S is also not required to be purposely added in the invention, and the content of S is preferably low since it prevents the effect of Mn necessary in the invention from being exhibited by forming MnS. Accordingly, the content of S is 0.0001 to 0.1 %. The effect of the invention is not impaired at all by adding appropriate amounts of various elements such as Sn, Sb, Bi, Mo, V, W, Ta and Se in order to improve various characteristics for use such as deep drawability, stretchability, platability, corrosion resistance, weldability and toughness, as well as wear resistance and dent resistance, and for improving the problems in the production process such as castability and rollability.

[0027] The features provided in the steel sheet of the invention is that the crystal grain diameter is quite fine. Since the conventional high strength steel sheet has a grain diameter of several micrometers to 10 micrometers, the diameter of the crystal grains of the steel of the invention is restricted to be not larger than 5.0 μm . The diameter is desirably 2.0 μm , more preferably 1.0 μm , and the grains can be fined to have a diameter of not larger than 0.5 μm , or not larger than 0.1 μm or much smaller, by controlling the fining conditions of the texture. Characteristic features may be clear as the grain diameter is finer. Preferable effects on the characteristics expected to be more improved over those known in the art, for example wear

resistance and fatigue resistance, may be obtained by fining the texture.

[0028] The ferrite phase is a major phase in the invention. However, since the steel sheet of the invention contains relatively a large quantity of N and Mn as the austenite phase stabilizing elements, and since transformation is supposed to be related to fining of the crystal texture, the austenite phase may be left behind in the texture. Since the residual austenite phase is effective for improving the balance between the strength and ductility, favorable characteristics originating from the fine texture are not evidently inhibited when the volume ratio of the austenite phase accounts for a considerable proportion.

[0029] However, when an extremely rigorous condition is applied so that the volume ratio of the residual austenite phase exceeds 20 %, the martensite phase formed by transformation induced by a strain during machining causes concentration of stress that results in a decrease of ductility, or many martensite phases remaining after press forming may arise a decrease of secondary machinability and impact resistance. Accordingly, the volume ratio of the residual austenite phase is preferably not larger than 20 %. The preferable range of the volume ratio of the ferrite phase is no less than 50 %, when the presence of various phases such as phases mainly comprising Fe such as the martensite phase and bainite phase other than the austenite phase, and nitride and carbide formed by Fe and additive elements are taken into consideration.

[0030] The method for producing the steel sheet of the invention will be described below. One of the features of the invention is to allow the steel sheet to contain N in a high concentration that has not been thought possible in conventional machining steel sheet. While it has been difficult in the conventional steel to add a large amount of N by controlling the components in a blast process, N can be readily added in the steel in a high concentration by applying a nitriding method of the steel ingot or steel sheet. This nitriding method may be applied in a gas phase or in a liquid phase, or by a solid contact method or by ion or plasma irradiation. It is possible to increase the nitrogen content of the steel to be no less than 0.05 % using any nitriding methods above.

[0031] Nitriding in a gas phase is practical considering productivity in the industrial process. For nitriding in the gas phase, the steel sheet is kept in an atmosphere containing no less than 2 % of ammonia for no less than 1 second at a sheet temperature of no less than 550°C, or the steel sheet is kept in an atmosphere containing no less than 2 % of ammonia heated at a temperature of 550 to 800°C for no less than 1 second. Temperature control for the nitriding reaction is important since the nitriding reaction mainly occurs by invasion of nitrogen atoms, which are generated by decomposition of a gas in the reaction environment when the gas contacts the surface of the metal at a high temperature, into the metal. The nitriding efficiency decreases when the temperature is out of the range of the decomposition temperature, and the nitriding reaction takes a long period during attaining required degree of nitriding. Other wise, a large amount of iron nitride is formed when the temperature is reduced to a lower temperature side, and N cannot be favorably utilized for fining the crystal grains required in the invention in the presence of a large quantity of iron nitride. Therefore, the lower limit of the preferable temperature range is 590°C, and more preferable lower limit is 620°C. The situation is a little different between the cases when only the temperature of the sheet is higher than the temperature of the atmosphere, and when the atmosphere's own temperature is kept at a high temperature.

[0032] The case when the temperature of the sheet is maintained to be higher than the temperature of the atmosphere will be described below. The steel sheet heated at a high temperature is introduced into an atmosphere at a lower temperature than the temperature of the steel sheet without particularly heating the atmosphere. For example, a supposed apparatus is a continuous furnace comprising a first half where the steel sheet is heated in an atmosphere that does not substantially cause nitriding, and a second half filled with a non-heated nitriding atmosphere. The steel sheet is nitrided by passing through the continuous furnace as described above. In another supposed apparatus, the steel sheet is electrically heated at the halfway of a continuous production line, and the steel sheet is nitrided by allowing it to pass through a reaction chamber filled with the room temperature nitriding

atmosphere while the steel sheet is maintained at a high temperature. The gas in the atmosphere is decomposed on the surface of the metal, or on the surface of the steel sheet, heated at a high temperature, and N generated by decomposition invades into the steel sheet to proceed the nitriding reaction of the steel sheet.

[0033] A higher temperature of the steel sheet is more preferable for facilitating decomposition of the gas in the atmosphere and diffusion of N in the steel. The temperature is usually not higher than 1000°C considering the efficiency and cost for heating. The temperature is preferably not higher than 900°C, and the nitriding efficiency is practically sufficient when the temperature is not higher than 800°C. However, the temperature of the nitriding atmosphere may be a little increased by continuously importing the heat to the nitriding furnace, even when a fresh atmosphere is continuously introduced into the nitriding furnace by continuously introducing the high temperature steel sheet into a low temperature atmosphere using the supposed continuous furnace. The gas in the atmosphere is decomposed at the metallic part used as a furnace material when the temperature of the nitriding atmosphere is too rapidly increased, and the nitriding efficiency of the steel sheet may be decreased. Accordingly, control of heat transfer and the temperature of the atmosphere are important when the steel sheet heated at a high temperature is nitrided by introducing into a low temperature atmosphere.

[0034] In another method described below, the atmosphere itself is maintained at a high temperature enough for causing the nitriding reaction, and a steel sheet heated at an approximately the same temperature as the temperature of the atmosphere is introduced therein. It is supposed in this process that only the gas component in the atmosphere of a heating furnace and heat-retaining furnace, which are usually filled with a high temperature atmosphere, is replaced with the nitriding gas, and the steel sheet is made to pass through these furnaces as in the usual continuous annealing line. However, the recrystallization temperature of the steel sheet increases when the steel sheet is nitrided at the first half of recrystallization step simultaneously proceeding with the nitriding step, and machinability of

the steel sheet may be deteriorated due to non-crystalline portions remaining in the steel sheet after heat treatment. Therefore, the nitriding process should be cautious when such effect is not preferable for machinability.

[0035] For avoiding such drawbacks, the temperature hysteresis and component in the atmosphere should be controlled at the first half of the nitriding process in order to permit the nitriding reaction to be proceeded after the steel is sufficiently recrystallized. When the temperature of the environment is too high in this process, the gas in the atmosphere is frequently decomposed at metallic parts used as parts of the furnace material, for example the furnace body itself, steel sheet guide rolls and heating burners, irrelevant to the passage of the steel sheet. The gas is decomposed and reacts in the environment itself, and the nitriding efficiency decreases due to the decrease of nitriding ability of the atmosphere. The furnace's own function is also decreased since the furnace body and furnace parts are nitrided. Accordingly, the temperature of the atmosphere is preferably not higher than 800°C, more preferably not higher than 750°C.

[0036] While the composition of the gas is not particularly restricted, the concentration of ammonia required for the nitriding reaction is no less than 0.5 % considering the nitriding efficiency. The nitriding reaction itself may occur in the presence of N in an atmosphere when the ammonia concentration is 0 %, and a dilute ammonia atmosphere may be applicable when the steel sheet is quite thin and the amount of the nitriding reaction for attaining a required nitrogen content is small. The ammonia concentration is no less than 2 %, preferably no less than 5 %, more preferably no less than 10 % and further preferably no less than 20 % when the steel sheet is a usual machining steel sheet. The concentration of the nitriding atmosphere cannot be uniquely defined since the composition of the atmosphere itself changes by the nitriding reaction, and it is difficult to strictly define the composition of the atmosphere at the surface of the steel sheet where the nitriding reaction is proceeding.

[0037] The volume fraction of a gas is used as the concentration of the gas in the atmosphere in the invention when the gas is continuously introduced into the nitriding furnace. The gas in

the atmosphere is sampled at an appropriate position in the nitriding furnace in order to determine the volume fraction of the gas by a method usually used for environment analysis, when the atmosphere introduced into the furnace and the atmosphere in the furnace where the nitriding reaction is proceeding are supposed to be different to one another. A higher concentration of N_2 is advantageous from the view point of the nitriding efficiency, when the components of the atmosphere other than ammonia are N_2 and H_2 .

[0038] The temperature and retention time in the atmosphere are determined in the invention considering the required amount of N in the steel. While the upper limit of the retention time is about 30 minutes at best in continuous annealing, a retention time of several hours up to several days is possible by using box annealing. A retention time of at least 1 second is necessary for ensuring a required amount of N, although it depends on the thickness of the steel sheet. The upper limit of the retention time is desirably within 20 days considering operability and productivity. The retention time is preferably no longer than 300 seconds from the view point of productivity when the steel sheet is nitrided using a conventional continuous annealing line.

[0039] While the nitriding reaction may be applied to either a cast ingot or annealed sheet, nitriding in a high concentration is facilitated as the steel sheet is thinner since the nitriding reaction takes advantage of diffusion of N from the surface to the inside. However, it is usually advantageous to form a nitride of the steel after machining to a shape close to a final product. The steel sheet is preferably nitrided at a hot-roll finishing step and thereafter, and it is favorable for improving productivity to replace a part or all of the atmosphere with the atmosphere of the invention in the recrystallization annealing step when the steel sheet is produced by usual cold-rolling.

[0040] As a processes available, the steel is impregnated with a high concentration of N at the first half of the process, and is endowed with thermal hysteresis favorable for fining the crystal grains by applying a high temperature treatment or by keeping at an appropriate temperature. Other wise, the steel is nitrided after the steel has been recrystallized and given appropriate

ductility by allowing the steel to reach the maximum temperature in the annealing step. The effect of the invention is not impaired at all by nitriding the steel at a low temperature within the range of the invention after recrystallization at a high temperature, and by controlling the texture thereafter by heating at a high temperature again.

[0041] Fining of the crystal grains may be readily achieved by controlling thermal hysteresis after the steel is impregnated with a high concentration of N. The heat treatment is not required to be successive to the nitriding treatment, and the steel may be heat-treated after applying a plating treatment or other treatments after once cooling the steel to room temperature. While N may be segregated with a gradient of the N concentration when the steel sheet is nitrided from the surface, the time and temperature are controlled for relaxing segregation by diffusion of N may maintaining the steel sheet at a high temperature. Control of the available highest temperature is important in the heat treatment condition, and the temperature reached is desirably no less than 800°C, preferably no less than 850°C, and more preferably no less than 900°C. While the retention time is several seconds, a retention time of several minutes to several hours is possible when necessary.

[0042] The balance between the strength and ductility can be further improved by maintaining the steel sheet at an intermediate temperature in the final step of the heat treatment after nitriding, probably because the morphology of the solid solution of N and nitride of Fe may be changed in a preferable manner. The steel sheet is maintained at 50 to 550°C in this step. Since the nitride of Fe may be excessively formed to remarkably deteriorate ductility by maintaining the steel sheet at a high temperature even when the temperature is within the range described above, the upper limit is preferably 500°C, more preferably 450°C. However, since it takes a long time for preferable morphological changes of nitride at a low temperature region, the lower limit is no less than 80°C, more preferably no less than 100°C.

[0043] While the proportion of Fe is high in the nitride formed in the temperature range of 100 to 150°C, the proportion of Fe is rather low in the nitride of Fe formed in the temperature

range of 350 to 450°C than the nitride of Fe formed in low temperature. Since characteristics to be improved are supposed to be different due to different composition and morphology of the nitride of Fe depending on the temperature, it is important to select the temperature range depending on the application field of the steel sheet. While the retention time in this temperature range naturally becomes longer as the temperature is lower, a time interval of at least 10 seconds is necessary for obtaining a definite effect.

[0044] It is effective for permitting the effect for retaining the steel sheet at this intermediate temperature to be more evidently displayed to cool the steel sheet from a temperature not lower than 650°C to a temperature not lower than 400°C at a cooling speed of not smaller than 10°C/second, preferably not smaller than 50°C/second, in the heat treatment at a highest final temperature of 650°C immediately before maintaining at the intermediate temperature.

However, the steel should be carefully cooled so that the cooling speed is not too rapid, since ductility may be deteriorated by forming the martensite phase in the steel, although it depends on the composition of the steel and the final temperature of cooling. Heating at a temperature of exceeding 550°C is desirably avoided for maintaining the texture after the composition of the steel has been preferably controlled by the heat treatment at the intermediate temperature described above. Most part of the effect for improving the characteristics obtained at the intermediate temperature will be lost by heating at a temperature exceeding 550°C. The effect for improving the characteristics obtained at the intermediate temperature is substantially lost by heating at a temperature of not lower than 580°C.

[0045] The fine texture as a feature of the invention is not required to be distributed over the entire region of the steel sheet, and a substantial effect may be expected by fining only the surface layer of the steel sheet for improving wear resistance and fatigue resistance. It is also possible to endow the steel sheet with a composite function as a combination of advantageous characteristics obtained by fining the grains such as the strength and toughness, and advantageous characteristics obtained by coarsening the grains such as ductility. It may be devised to make the composition heterogeneous for partially changing the texture. For

example, N may be distributed from the surface to the center of the steel sheet with a gradient of the concentration when the steel sheet is nitrided as in the invention, and other elements may be distributed substantially uniformly.

[0046] In addition, components other than N such as Mn are responsible for expressing the fine texture in the invention. Accordingly, it is effective to form a nitride after producing a multilayer steel sheet by conventionally used explosion bonding and compression bonding of steel sheets having a locally different Mn concentration. The texture may be controlled by locally changing the temperature in a tempering heat treatment. While the application of the steel of the invention is by no means restricted by the shape of the steel, the effect of the invention may be obtained by applying to the uses usually used as a steel sheet such as automobiles, vessels and construction materials. The effect of the invention is not lost even by controlling the strength and shape by some processes after forming fine grains.

[0047]

[Examples]

(Example 1) A cold-roll steel sheet with a thickness of 0.6 mm was obtained by cold-rolling after hot-rolling of a steel ingot containing 0.010 % of N under a usual condition. Steels A to E were annealed for recrystallization at 800°C for 1 minute, nitrided at 650 to 700°C for 5 to 10 minutes, and heat-treated for tempering at 900°C for 2 minutes, while steels F to I were annealed for recrystallization at 800°C for 1 minutes. All the steels were subjected to temper rolling of 0.6 % thereafter and characteristic test. While the compositions are shown in Table 1, steels A to E contain a large concentration of N by the nitriding reaction by maintaining the steels in a high temperature atmosphere containing ammonia gas, and the amount of N in Table 1 represents the value in the final product. The amount of N in the steel was adjusted by the nitriding reaction at the temperature and time ranges described above and under the ammonia gas concentration shown in Table 1. The results of evaluation of characteristics are shown in Table 2. Since the composition may largely differ when the strength level is different with significantly large differences of characteristics, the steel sheets having strength levels in

the range of 550 to 650 MPa are compared with each other.

[0048]

[Table 1]

1	steel
2	composition of steel
3	nitriding reaction
4	note
5	others
6	ammonia concentration
7	major hardening method (kind)
8	fining of texture (fine grains)
9	solid solution hardening
10	precipitation hardening (fine grains)
11	composite texture (TRIP steel)
	hardening by machining (repeated rolling of laminated sheets)

[0049]

[Table 2]

1	steel
2	grain diameter
3	toughness
4	platability
5	austenite
6	stability 1
7	stability 2
8	stability 3
9	note
10	example

Table 1

鋼	鋼 成 分 (mass%)								窒 化	備 考
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	その他	アンモニア 濃度%	主たる強化法 (種 類)
A	0.001	0.03	1.2	0.003	0.004	0.03	0.10		10	組織強化 (微細粒)
B	0.020	0.01	2.0	0.009	0.009	0.005	0.22		10	
C	0.002	0.10	2.5	0.009	0.022	0.09	0.46		20	
D	0.033	0.01	2.5	0.028	0.010	0.01	0.52		20	
E	0.055	0.01	2.5	0.013	0.012	0.06	0.23		20	
F	0.002	1.5	2.5	0.088	0.010	0.06	0.012		-	固溶体強化
G	0.057	0.3	2.0	0.009	0.008	0.07	0.004	Nb:0.2%	-	析出強化 (微細粒)
H	0.13	1.2	2.0	0.009	0.008	0.8	0.003		-	複合組織 (TRIP鋼)
I	0.085	0.03	2.0	0.009	0.008	0.01	0.006		-	加工強化 (繰返し重ね 圧延)

Table 2

No.	鋼	TS /MPa	EI (%)	粒径 (μm)	靱性	めっき性	オーステナイト (%)	安定性 1	安定性 2	安定性 3	備考
1	A	540	36	2.5	○	○	0	○	○	○	発 明 鋼
2	B	590	32	1.5	○	○	0	○	○	○	
3	C	590	28	0.8	○	○	0	○	○	○	
4	D	620	33	1.0	○	○	0	○	○	○	
5	E	630	28	0.6	○	○	0	○	○	○	
6	F	580	28	8	×	×	0	×	○	○	比 較 鋼
7	G	600	23	2.5	○	○	0	×	×	○	
8	H	620	33	8	△	×	4	×	×	×	
9	I	650	2	0.5	△	○	0	×	×	×	

安定性1：溶接時の熱影響部での組織による評価

安定性2：700℃、2分の熱処理後の組織による評価

安定性3：合金化溶融亜鉛めっき材の強度-延性バランスによる評価

11 comparative example

12 stability 1: evaluated at the texture affected by heat by welding

stability 2: evaluated at the texture after heat-treating at 700 °C for 2 minutes

stability 3: evaluated by a balance between the strength and ductility of steel sheet plated with molten zinc alloy

[0050] Characteristics of all the steels of the invention are excellent. On the contrary, platability of the steel is poor in some comparative examples by an alloy component, while the characteristics are partly deteriorated after welding and plating in the other comparative examples. Machinability was evaluated by a tensile test at room temperature using a test piece No. 5 according to JIS at a gauge length of 50 mm and draw speed of 10 mm/minute. A cross sectional area per one crystal grain was determined from the number of grains observed within a specified area of the cross section, and the crystal grain diameter was defined to be the diameter of a circle having the cross sectional area defined as described above.

[0051] Stability of the fine textures against the thermal hysteresis was evaluated by applying the following two cases of the hysteresis, and the steel in which the texture having the crystal grain diameter determined by the method above was not coarsened was judged to be good. In one method for applying the thermal hysteresis, changes of the texture before and after welding was investigated, or the effect of heat on the texture by spot welding was observed when the steel was welded under a practical welding condition. In another method, the texture after treating at 700°C for 2 minutes, which is a condition supposing a heat treatment at a relatively high temperature such as hot-dip plating, was observed.

○ no change

△ small change

× large change

[0052] Then, the steel sheet was plated with a molten alloy of zinc under a practical condition for investigating stability of the material characteristics against thermal hysteresis. The tensile strength and elongation were measured by a tensile test using a test piece No. 5 according to

JIS at a gauge length of 50 mm and a draw speed of 10 mm/minute, and the balance between the strength and ductility before plating was compared with that after plating.

○ no change

× one of softening and deterioration of ductility, or both

[0053] The steel sheet was plated with molten zinc alloy under a practical condition for evaluating platability. Non-plated portions, if any, were observed by the naked eye, while adhesive property of the plated film was evaluated by a tape test after a V-shape bending test at a bend angle of 60°. Platability was judged to be good when the proportion of black area after the tape test is less than 20 %. Toughness was evaluated according to the method prescribed in JIS. The volume ratio of the residual austenite phase in the steel sheet was measured by an X-ray diffraction five-peak method using MoK α .

[0054]

(Example 2) A steel ingot containing not larger than 0.010 % of N was hot-rolled and cold-rolled under a usual condition to obtain a cold-roll steel sheet with a thickness of 0.8 mm. Steels A to E were subjected to a recrystallization annealing at 800°C for 1 minutes, nitriding at 650 to 700°C for 5 to 10 minutes, and tempering heat treatment at 900°C for 2 minutes. Steels F to I were rolled for tempering at a draw ratio of 0.6 % after recrystallization annealing at 800°C for 1 minute. Characteristics of these steels were investigated. While the composition of the steels are shown in Table 3, N is contained in a high concentration in steels A to E by nitriding in a high temperature atmosphere containing ammonia gas. Table 3 shows the N-content in the final products. The N-content in the steel was controlled by the temperature and time ranges above in the nitriding treatment, and by the ammonia gas concentration shown in Table 3.

[0055] The results of evaluations are shown in Table 4. Since components are often different while various characteristics may be largely different when strength levels are different, the steels with strength levels in the range of 900 to 1100 MPa are compared with each other in this example. The method for evaluating machinability was the same as in Example 1.

Although all the steels of the invention have good characteristics, some of the steels in the comparative examples have poor palatability due to their alloy components while the characteristics are partly deteriorated after welding and plating in the other steels in the comparative examples.

[0056]

[Table 3]

[0057]

- 1 steel
 - 2 steel component (mass %)
 - 3 nitriding reaction
 - 4 note
 - 5 others
 - 6 ammonia concentration (%)
 - 7 major hardening method (kind)
 - 8 texture hardening (fine grains)
 - 9 solid solution hardening
 - 10 precipitation hardening (fine grains)
 - 11 composite texture (TRIP steel)
- hardening by machining (repeated rolling of laminated sheets)

[0057]

[Table 4]

- 1 steel
- 2 grain diameter (μm)
- 3 toughness
- 4 palatability
- 5 austenite
- 6 stability 1

Table 3

鋼	鋼 成 分 (mass%)								窒 化	備 考
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	その他	アンモニア 濃度%	主たる強化法 (種 類)
A	0.002	0.02	1.2	0.005	0.007	0.01	0.37		10	組織強化 (微細粒)
B	0.025	0.01	2.0	0.012	0.007	0.03	0.88		20	
C	0.031	0.05	2.5	0.011	0.015	0.003	1.2	B:0.001%	20	
D	0.030	0.21	1.0	0.008	0.012	0.02	1.8	Ni:0.5%	30	
E	0.15	0.01	2.5	0.010	0.007	0.04	0.7		30	
F	0.002	2.5	4.5	0.21	0.010	0.05	0.014	B:0.001%	—	固溶体強化
G	0.10	0.3	2.0	0.008	0.008	0.07	0.002	Nb:0.2% Cu:2.0%	—	析出強化 (微細粒)
H	0.20	1.8	2.2	0.011	0.009	1.3	0.002	Cu:1.0%	—	複合組織 (TRIP鋼)
I	0.035	0.03	2.0	0.012	0.008	0.01	0.004		—	加工強化 (繰返し重ね 圧延)

Table 4

No.	鋼	TS /MPa	El (%)	粒径 (μm)	靱性	めっき性	オーステナイト (%)	安定性 1	安定性 2	安定性 3	備考
1	A	920	25	1.2	○	○	0	○	○	○	発 明 鋼
2	B	990	22	0.6	○	○	2	○	○	○	
3	C	1090	16	0.7	○	○	10	○	○	○	
4	D	1070	16	0.3	○	○	15	○	○	○	
5	E	1010	18	0.3	○	○	6	○	○	○	
6	F	980	10	6	×	×	0	○	△	○	比 較 鋼
7	G	1050	7	1.8	△	△	0	×	○	○	
8	H	950	20	5	×	×	6	×	×	△	
9	I	1100	1	0.2	×	○	0	×	×	×	

安定性1：溶接時の熱影響部での組織による評価

安定性2：700℃、2分の熱処理後の組織による評価

安定性3：合金化溶融亜鉛めっき材の強度-延性バランスによる評価

- 7 stability 2
- 8 stability 3
- 9 note
- 10 example
- 11 comparative example
- 12 stability 1: evaluated at the texture affected by heat by welding
 stability 2: evaluated at the texture after heat-treating at 700 °C for 2 minutes
 stability 3: evaluated by a balance between the strength and ductility of steel sheet
 plated with molten zinc alloy

[0058]

(Example 3) A steel ingot containing not larger than 0.010 % of N was cold-rolled after hot-rolling under a conventional condition to obtain a cold-roll steel sheet with a thickness of 0.4 mm. The steel sheet was subjected to recrystallization annealing at 800°C for 1 minutes, nitriding treatment at 650 to 700°C for 1 to 5 minutes, and tempering treatment at 900°C for 30 seconds. All the steel sheets were rolled for tempering with a draw ratio of 0.6 % before investigating their characteristics. While the components in the steel sheets are shown in Table 5, all the steels contain a high concentration of N by maintaining in a high temperature atmosphere containing ammonia gas. The content of N in the final product is shown in Table 5. The content of N in the steel was adjusted by the temperature and time within the regions described above, and by the ammonia gas concentration shown in Table 5. This example is provided for demonstrating the effect of Mn in steels A to C, the effect of Si in steels D to G and the effect of Nb in steels H to J. Machinability was evaluated by the same method as in Example 1. The results of evaluations of the characteristics are shown in Table 6.

[0059]

[Table 5]

- 1 steel
- 2 steel component (mass %)

Table 5

鋼	鋼 成 分 (mass%)								窒 化	備 考
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	その他	アンモニア 濃度%	主たる強化法 (種 類)
A	0.002	0.02	3.5	0.008	0.009	0.02	0.09		1	組織強化 (微細粒)
B	0.002	0.02	5.5	0.008	0.006	0.03	0.09		1	
C	0.002	0.05	15.0	0.01	0.008	0.02	0.09		1	
D	0.002	0.6	2.0	0.005	0.003	0.06	0.32		20	
E	0.002	1.7	1.8	0.006	0.002	0.05	0.33		20	
F	0.002	3.2	1.8	0.012	0.001	0.06	0.35		20	固溶体強化
G	0.002	4.5	1.9	0.006	0.003	0.07	0.38		20	析出強化 (微細粒)
H	0.03	0.4	2.2	0.005	0.009	0.05	0.39	Nb:0.002%	10	複合組織 (TRIP鋼)
I	0.03	0.5	2.2	0.003	0.012	0.07	0.31	Nb:0.02%	10	
J	0.03	0.4	2.2	0.004	0.013	0.06	0.28	Nb:0.19%	10	

- 3 **nitriding reaction**
- 4 **others**
- 5 **ammonia concentration (%)**
- 6 **note**
- 7 **major hardening method (kind)**
- 8 **texture hardening (fine grains)**
- 9 **solid solution hardening**
- 10 **precipitation hardening (fine grains)**
- 11 **composite texture (TRIP steel)**

[0060]

[Table 6]

- 1 **steel**
- 2 **grain diameter**
- 3 **toughness**
- 4 **platability**
- 5 **austenite (%)**
- 6 **stability 1**
- 7 **stability 2**
- 8 **stability 3**
- 9 **note**
- 10 **example**
- 11 **comparative example**
- 12 **example**
- 13 **comparative example**
- 14 **example**
- 15 **stability 1: evaluated at the texture affected by heat by welding**
stability 2: evaluated at the texture after heat-treating at 700 °C for 2 minutes

Table 6

No	鋼	TS /MPa	E1 (%)	粒径 (μm)	靱性	めっき性	オーステナイト (%)	安定性			備考
								1	2	3	
1	A	700	28	1.1	○	○	0	○	○	○	発 明 鋼 比
2	B	720	30	0.8	○	○	10	○	○	○	
3	C	700	14	— #1	×	○	>50	×	×	×	
4	D	800	28	0.5	○	—	8	○	○	—	発 明 鋼 比
5	E	830	24	0.4	○	—	2	○	○	—	
6	F	850	18	0.4	○	—	0	○	○	—	
7	G	870	3	4.2 #2	×	—	0	×	○	—	発 明 鋼
8	H	730	28	1.2	○	○	6	○	○	○	
9	I	840	24	0.6	○	○	2	○	○	○	
10	J	1100	20	0.1	○	○	0	△	○	○	

安定性1：溶接時の熱影響部での組織による評価

安定性2：700℃、2分の熱処理後の組織による評価

安定性3：合金化溶融面鉛めっき材の強度-延性バランスによる評価

*1：混粒およびマルテンサイト相が多いため粒径特定できず

*2：混粒大

stability 3: evaluated by a balance between the strength and ductility of steel sheet plated with molten zinc alloy

***1 Measurement of the particle diameter is impossible due to the presence of various size grains and a large content of martensite phase**

***2 various size grains**

[0061] A comparison among steels A to C exhibiting the effect of Mn shows that addition of excess Mn so excessively stabilize the austenite phase with a large amount of the residual austenite phase that a texture comprising mixed phases and various size grains is formed to deteriorate the quality of the material. A comparison among steels D to G shows that addition of excess Si generates a mixed grain phase to decrease ductility. Since a large amount of Si nitride is formed in steel G, the effect for forming thermally stable fine crystalline grains that are considered to be mainly formed by solubilized N in the solid phase is conjectured to be lowered. A comparison among steels H to J shows that the effect for fining the crystal grains is enhanced by adding Nb. It is also shown that addition of Ni, which is considered to have the same effect as Mn in the invention, gives a result showing a similar tendency to that of Mn; addition of Al, which is considered to have the same effect as Si in the invention, gives a result showing a similar tendency to that of Si; and addition of Ti and B, which are considered to have the same effect as Nb in the invention, gives a result showing a similar tendency to that of Nb.

[0062]

(Example 4) A steel ingot containing 0.002 % of C, 0.002 % of Si, 2.4 % of Mn, 0.01 % of P, 0.01 % of S, 0.04 % of Al, not larger than 0.1 % of Cr and Ni, and 0.003 % of N was cold-rolled after hot-rolling to obtain a cold-roll steel sheet with a thickness of 0.2 mm. After recrystallization annealing at 800°C for 1 minute, the steel sheet was heated at 790°C by flowing an electric current, and a room temperature gas containing 40 % of ammonia was blown onto both surfaces of the steel sheet for 5 minutes for nitriding. The steel sheet containing 0.4 % of N was cooled to room temperature in air, and subjected to various heat

treatments. The effects of the heat treatment are shown below. The heat treatment after the nitriding reaction comprises the steps of: heating at 900°C for 2 minutes according to Claim 10; changing the cooling rate according to Claim 12; holding at 450°C or 100°C according to Claims 11 and 12; and heating at 650°C for 30 seconds as the heat treatment for folding at a temperature exceeding 550°C according to Claims 11 and 12.

[0063] While it is possible to continuously apply the heat treatment steps above without cooling to room temperature between respective heat treatments including the nitriding treatment, the steel sheet was cooled to room temperature after each heat treatment, and was independently heated before the next heat treatment step in this example. This is because the object of this example is to evaluate the quality of the material at the end of each heat treatment in order to access the effects of respective heat treatments. The heat treatment conditions and evaluations of the characteristics are shown in Table 7. The steel sheets were cooled in air in heat treatments 2 and 3 in Table 7. It was confirmed in this example that the steel component is the same among the samples, and that all the materials have a thermally stable ultra-fine grain texture that is practically sufficient and within the range of the invention. Accordingly, the result of evaluation of thermal stability by welding is omitted in this example. The evaluations in this example emphasize the changes of balance between the strength and ductility, and toughness. Since all the materials belong to the steel sheet of the invention, the characteristics thereof are evaluated by the ranks below:

A: the highest level

B: quite good

C: good (superior to conventional steel)

These results show that the characteristics are further improved by a proper heat treatment after nitriding.

[0064]

[Table 7]

1 heat treatment 1

- 2 cooling speed after heat treatment 1**
- 3 heat treatment 2**
- 4 heat treatment 3**
- 5 grain diameter**
- 6 toughness**
- 7 austenite**
- 8 note (the level of the invention**
- 9 none**
- 10 900°C/second × 4 minutes**
- 11 100°C/second**
- 12 minutes**
- 13 second**

[0065]

[Advantages] As hitherto described, the invention provides a high strength - high toughens steel sheet without impairing the characteristics after thermal hysteresis such as welding and hot-dip plating, wherein the steel sheet maintains its initial characteristics under various application conditions, and is able to be used as a surface treated steel sheet having high corrosion resistance. The invention also provides a method for producing the steel sheet as described above.

Table 7

No.	熱処理 1	熱処理 1 の 冷却速度	熱処理 2	熱処理 3	TS/ MPa	EL (%)	TS/ MPa × EL	粒 径 (μm)	靱 性	オース テナイ ト(%)	備 考 (発明レ ベル)
1	なし	-	なし	なし	850	23	19550	1.2	B	0	C
2	なし	-	450 °C×2 分	なし	830	26	21580	0.6	B	5	B
3	900 °C×4 分	100 °C/ 秒	なし	なし	1010	22	22220	0.7	A	6	B
4	900 °C×4 分	10 °C/ 秒	なし*1	なし	940	23	21620	0.3	A	8	B
5	900 °C×4 分	100 °C/ 秒	450 °C×2 分	なし	940	27	25380	0.3	A	10	A
6	900 °C×4 分	100 °C/ 秒	450 °C×2 分	650 °C×30 秒	860	24	20640	6	B	4	C
7	900 °C×4 分	100 °C/ 秒	100 °C×30 分	なし	960	25	24000	1.8	A	5	A
8	900 °C×4 分	100 °C/ 秒	100 °C×30 分	650 °C×30 秒	890	24	21360	5	B	0	C

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-313637
(P2003-313637A)

(43) 公開日 平成15年11月6日 (2003.11.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
C 2 2 C 38/00	3 0 1 3 0 2	C 2 2 C 38/00	3 0 1 T 4 K 0 2 8 3 0 2 Z
C 2 1 D 1/06		C 2 1 D 1/06	A
C 2 2 C 38/06 38/58		C 2 2 C 38/06 38/58	
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2003-27399(P2003-27399)		
(22) 出願日	平成15年2月4日(2003.2.4)		
(31) 優先権主張番号	特願2002-41314(P2002-41314)		
(32) 優先日	平成14年2月19日(2002.2.19)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号		
(72) 発明者	村上 英邦 福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新 日本製鐵株式会社八幡製鐵所内		
(74) 代理人	100074790 弁理士 椎名 彊 (外1名) Fターム(参考) 4K028 AA02 AB01 AC07 AC08		

(54) 【発明の名称】 加工性、めっき性および靱性に優れた微細組織を有する高強度鋼板及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 製造コストを増加させる合金添加量を低減しつつ微細結晶粒を形成させ、強度-延性バランス、溶接性、靱性、めっき性が良好で、かつめっきや溶接に伴う温度上昇によっても微細結晶粒が維持されることで利用時の特性も良好な高強度鋼板を製造する。

【解決手段】 Cr、Niの含有を必須とせず、Nを0.05~4.0%含有させ、Mnを10.0%以下、Si、Alを4.0%以下に制御し、窒化物の生成を制御するためTi、Nb、Bなどを必要に応じて添加することで金属組織中のフェライト相の結晶粒径を5.0μm以下に調整した、加工性および靱性に優れた高強度鋼板およびその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 質量%で、

C: 0.0001~0.2%、

Si: 4.0%以下、

Mn: 0.01~10.0%、

P: 0.001~0.5%、

S: 0.0001~0.1%、

Al: 4.0%以下、

N: 0.05~4.0%

を含有し、結晶粒径が平均で $5.0\mu\text{m}$ 以下であることを
10 特徴とする加工性、めっき性および靱性に優れた微細組織を有する高強度鋼板。

【請求項2】 Cr: 20.0%以下を含有することを
特徴とする請求項1に記載の加工性、めっき性および靱
性に優れた微細組織を有する高強度鋼板。

【請求項3】 Ni: 10.0%以下を含有することを
特徴とする請求項1または2に記載の加工性、めっき性
および靱性に優れた微細組織を有する高強度鋼板。

【請求項4】 さらに、Ti: 0.2%以下、Nb:
0.2%以下、B: 0.02%以下の1種以上を含有する
20 ことを特徴とする請求項1~3に記載の加工性、め
っき性および靱性に優れた微細組織を有する高強度鋼板。

【請求項5】 N以外の元素についての鋼材内の濃度が
実質的に均一であることを特徴とする請求項1~4に記
載の加工性、めっき性および靱性に優れた微細組織を有
する高強度鋼板。

【請求項6】 実質的にフェライト相の体積率が50%
以上、オーステナイト相の体積率が20%以下であるこ
とを特徴とする請求項1~5に記載の加工性、めっき性
および靱性に優れた微細組織を有する高強度鋼板。
30

【請求項7】 請求項1~6の鋼板を製造するに際し、
鋼板を窒化することによりN含有量を0.03%以上増
加させ、0.05%以上とすることを特徴とする加工
性、めっき性および靱性に優れた微細組織を有する高強
度鋼板の製造方法。

【請求項8】 アンモニアを0.5%以上含む雰囲気中
に鋼板温度 550°C 以上、1秒以上保持することでN含
有量を0.03%以上増加させ、0.05%以上のNを
含有させることを特徴とする請求項7に記載の加工性、
めっき性および靱性に優れた微細組織を有する高強度鋼
40 板の製造方法。

【請求項9】 アンモニアを0.5%以上含む $550\sim$
 800°C の雰囲気中に1秒以上保持することでN含有量
を0.03%以上増加させ、0.05%以上のNを含有
させることを特徴とする請求項8に記載の加工性、め
っき性および靱性に優れた微細組織を有する高強度鋼板の
製造方法。

【請求項10】 窒化処理によりN含有量を0.05%
以上とした後、 800°C 以上の温度で熱処理を施し、結
晶粒径を $5.0\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする請求項
50

7~9記載の加工性、めっき性および靱性に優れた微細
組織を有する高強度鋼板の製造方法。

【請求項11】 窒化処理によりN含有量を0.05%
以上とした後、 $50\sim 550^{\circ}\text{C}$ の温度域で10秒以上滞
在させ、その後 550°C を超える温度に保持することな
く使用することを特徴とする請求項7~10記載の加工
性、めっき性および靱性に優れた微細組織を有する高強
度鋼板の製造方法。

【請求項12】 窒化処理によりN含有量を0.05%
以上とした後、 650°C 以上の温度から冷却速度 10°C
/秒以上で 400°C 以下まで冷却し、さらに $50\sim 55$
 0°C の温度域で10秒以上滞在させ、その後 550°C を
超える温度に保持することなく使用することを特徴とす
る請求項7~11記載の加工性、めっき性および靱性に
優れた微細組織を有する高強度鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車部材、建築
部材、電気機器部品、容器等として用いられる鋼板及び
その製造法に関し、これらの利用時に必要とされる強
度、加工性、溶接性、靱性に優れ、また、これらの特性
を損なうことなく良好なめっきや塗装などの密着性を付
与することが可能な鋼板及びその製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、さまざまな方面で部材として用い
られる鋼板においては、構造部材としての強度と部材を
形成するための加工性、他の部材との接合時および接合
部の強度としての溶接性、使用中の靱性、さらには耐食
性を付与するため表面処理を行う場合の塗装、またはめ
っきの密着性などさまざまな特性が求められる。強度と
加工性については、一般に材料の加工性は強度上昇に伴
い劣化するので、加工性と強度を両立する鋼板が求めら
れている。高強度化の方法には転位強化、固溶体強化、
組織強化などが適用されるが、現状の技術では以下に述
べるようにそれぞれの方法の短所を解消するには到って
いない。

【0003】転位強化は加工やマルテンサイト変態等によ
り組織中に大量の転位を導入したものであるが、一般
に延性そのものが転位密度が上昇する過程で発現するも
のであるため、加工開始時にすでに大量の転位が存在す
る転位強化材では延性が顕著に劣化する。また、温度の
上昇により転位が急速に消滅するため溶接部での軟化が
大きく溶接強度が低いなどの欠点がある。Si、Mn、
Pなどによる固溶体硬化は強度-延性バランスについて
は比較的良好であるが酸化物形成による表面欠陥が発生
しやすいことや塗装、めっきの密着性が劣るという欠点
がある。

【0004】組織強化としては大別して単相の組織を微
細化し結晶粒界により強化する、いわゆる細粒化強化

と、第二相を活用するものがある。このうち、細粒化を利用するものではフェライト鋼では析出物を活用した技術が(社)日本鉄鋼協会「鉄と鋼」85巻691ページ(非特許文献1)等の開示されているが、従来の技術で実用的に到達できる結晶粒径はせいぜい数 μm で、これ以上の微細化には熱間での温度と加工を厳格に制御する必要があり実用が困難である。また、析出物が破壊の起点になることから固溶体強化に比較して延性が低いことや、溶接等の熱影響により析出物が溶解、または粗大化しやすく、溶接部位の結晶粒が粗大化してしまう問題点がある。

【0005】また、オーステナイト鋼では2 μm 程度の微細組織を安定的に得る技術(社)日本鉄鋼協会「材料とプロセス」15巻450ページ(非特許文献2)の開示されているが多量のCrやメカニカルアロイング処理、さらには1000 $^{\circ}\text{C}$ を超える高温での熱処理が必要でありコストが高くなる。近年、フェライト鋼で1 μm より小さい結晶粒径を形成させる技術開発が産学協同で進められ(社)日本鉄鋼協会「材料とプロセス」14巻502ページ(非特許文献3)や、特開2000-73034号公報(特許文献1)、特開2000-96137号公報(特許文献2)等の開示されているが、その手法はメカニカルミリング等により非常に高い歪を付与するものであり熱的には不安定で、溶接を伴う用途への適用においては問題が出る可能性が高い。

【0006】強度-延性のバランスが優れた高強度鋼板としては、鋼板に残存させたオーステナイト相が加工により硬質なマルテンサイトに変態する加工誘起変態を活用した鋼板が開発されている。これは高価な合金元素を含まずに、0.07~0.4%程度のCと0.3~2.0%程度のSi及び0.2~2.5%程度のMnを基本的な合金元素とし、高温二相域でオーステナイトを生成させた後、400 $^{\circ}\text{C}$ 程度でベイナイト変態を行うことで室温でも金属組織中にオーステナイトが残留するようにした鋼板で、一般に「残留オーステナイト鋼」、「TRIP鋼」などと呼ばれている。その技術は例えば、特開平1-230715号公報(特許文献3)や特開平1-79345号公報(特許文献4)、特開平9-241788号公報(特許文献5)等の開示されている。

【0007】しかしながら、これらの鋼板はその特異なベイナイト変態を活用しオーステナイトを残留させているため、熱処理条件(温度、時間)を厳格に制御しないと意図する金属組織とならず、良好な強度や伸びの保証や製造時の歩留向上を妨げる原因となっている。さらに、0.3~2.0%の多量のSi含有が必要であることから亜鉛めっき等においてはめっきの付着性が悪く、溶融めっきではめっき時の熱履歴のため好ましい金属組織が破壊される場合もあり広範な工業的利用が妨げられている。

【0008】また、高いNを含有した鋼として特開平8

-134596号公報(特許文献6)、特開2000-129401号公報(特許文献7)等において、高Nステンレス鋼が知られている。しかし、これらはいわゆる通常のステンレス鋼であり、多量のCr、Niの含有が必須であり、高強度における加工性や靱性等の劣化を考慮した材質制御がなされたものではなく、ましてや結晶組織の超微細化による特性の向上を図ったものではない。

【0009】

10 【引用文献】(1)特許文献1(特開2000-73034号公報)

(2)特許文献2(特開2000-96137号公報)

(3)特許文献3(特開平1-230715号公報)

(4)特許文献4(特開平1-79345号公報)

(5)特許文献5(特開平9-241788号公報)

(6)特許文献6(特開平8-134596号公報)

(7)特許文献7(特開2000-129401号公報)

20 (8)非特許文献1((社)日本鉄鋼協会「鉄と鋼」85巻691ページ)

(9)非特許文献2((社)日本鉄鋼協会「材料とプロセス」15巻450ページ)

(10)非特許文献3((社)日本鉄鋼協会「材料とプロセス」14巻502ページ)

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、特殊な添加元素を使用せず、より簡易かつ生産性の高い熱処理により熱的に安定な微細結晶組織を形成することで、延性をそれほど劣化させずに高強度化、高靱化を図り、溶接や溶融めっきなどの熱履歴を経てもその特性を失うことなく、使用条件において初期特性を維持し、めっきの付着性が良好なため高耐食性表面処理鋼板への適用も可能な高強度鋼板およびその製造方法を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成できる高強度鋼板を提供すべく、結晶粒径およびその安定性と鋼成分との関係について鋭意検討を行い、本発明を完成させたものである。その趣旨は以下のとおりである。従来よりNはオーステナイト相を安定化させる元素として知られているが、従来の製造法のように溶鋼段階で高濃度のNを含有させる方法では精錬が困難であり、また、 casting時に鋼片中にガスが発生し凝固後に気泡が残存し良好な鋼板を得ることができない。このため本発明鋼が対象とするような高N鋼板の加工性、靱性、耐食性などを含めた広い範囲での特性は検討されておらず、未知であった。

【0012】そこで本発明者はNを、 casting後、製品となるまでに含有させる方法を検討し、Nを多量に含有させた後、特定の熱履歴を経ることで非常に微細な結晶組織を得ることが可能で、この微細組織は熱的に非常に安定

で、この組織を有する鋼板は高強度であるにもかかわらず非常に良好な加工性を示すことを見出した。本発明はこの知見をもとにさらにSi、Mn、C、Al等の元素およびTi、Bなどの微量元素の影響および窒化条件および目的とする金属組織に制御するための熱履歴などを検討し達成されたものである。

【0013】本発明の要旨とするところは

- (1) Nを高濃度に含有させる。
- (2) 変態挙動を制御するためMn量を適当な範囲に制御する。
- (3) 窒化物を形成するSi、Al、B、Tiなどの含有量を適当な範囲に制御する。
- (4) 金属組織を形成する各相の強度を調整し、鋼板としての強度と伸びを調整するためC、Si、Mn、Pなどの強化元素量を制御する。
- (5) 複合組織を活用する場合には、オーステナイト、マルテンサイト、ベイナイトなどの存在量を調整するように熱履歴を制御することにある。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明における鋼成分の限定理由を以下に詳細に説明する。Nは、本発明の最も重要な元素である。本発明の特徴である微細組織を得るには従来鋼以上に多量のNが必要である。そのメカニズムは必ずしも明確ではないが、Nはオーステナイト生成元素であり、後述のMnの影響も考慮するとフェライト-オーステナイトの変態が本発明の特徴である超微細粒生成に寄与しているものと考えられる。N濃度が0.05%未満ではその効果が見出せないか、効果を得るために高濃度の合金添加または厳格な熱処理が必要となるので下限を0.05%とする。通常、自動車部品等に用いられる、いわゆる加工用普通鋼をベースとする場合においては0.3%程度は必要となる。

【0015】一方、N含有量を高めるにはN処理時間が長くなるとともに、過剰なN含有は鋼中に多量のFe窒化物を形成し易くなり、延性を損ねる場合があるので上限を4.0%とする。通常、自動車部品等に用いられる、いわゆる加工用普通鋼をベースとし、通常の1分程度の連続焼鈍ラインを用いてN含有量を高める場合は、大体2%程度まで含有量を高めることができる。下限については、好ましくは0.10%、さらに好ましくは0.20%、さらに好ましくは0.30%、さらに好ましくは0.35%とする。上限については、好ましくは2.0%、さらに好ましくは1.0%、さらに好ましくは0.80%、さらに好ましくは0.60%とする。

【0016】Mnも本発明では重要な元素で、Nと同様にオーステナイト安定化元素であることから前述の変態挙動に影響を及ぼし超微細粒生成に寄与していると考えられる。N量が十分に高く、また、C、Ni等の他のオーステナイト安定化元素の効果を活用できる場合にはMn量はそれほど高くする必要がない場合もある。鉄鋼原

料等から不可避免的に含有されることもあり、あえてコストをかけてまで低減する必要はない。下限は0.01%とする。一方、Ni等をそれほど含まない、いわゆる普通鋼においては、Mnは結晶粒の微細化効果を効率的に発現させるため非常に有効な元素である。

【0017】Mn濃度が0.6%未満ではその効果が小さいか、あるいは所定の効果を得るには高濃度の合金添加または厳格な熱処理が必要となる。このため0.8%以上が望ましく、さらに好ましくは1.0%以上、さらに好ましくは1.2%以上、さらに好ましくは1.5%以上とする。通常、自動車部品等に用いられる、いわゆる加工用普通鋼をベースとする場合においては1.7%程度は必要となる。上限は特に限定する必要はないが、過剰な添加はコストの上昇を招くばかりでなく表面欠陥または表面処理上の問題が出る傾向であり、オーステナイトを過剰に安定化させ最終的に常温まで多量のオーステナイト相を残存させ主としてフェライト相からなる結晶粒の微細化効果を損ねる場合もあるため10%を上限とする。より好ましくは6.0%、さらに好ましくは4.0%、さらに好ましくは3.0%、さらに好ましくは2.5%である。

【0018】Siは、一般に固溶体強化による高強度化のために添加される元素であるが、冷間圧延を経て製造する場合には冷間圧延性が劣化するため、過剰な添加は通常の工程での鋼板の製造が困難となる。また、本発明鋼のような高N含有鋼では過剰に添加すると窒化物を形成し、延性を低下させるとともにNによる組織微細化効果を低減させるため、過剰な添加は好ましくない。一方、適当な量であれば延性をそれほど劣化させず高強度化を達成するには有効な元素であり、0.001~4.0%とする。窒化物の形成を抑制するには、3.0%以下、好ましくは2.0%以下とする。めっき性や表面性状も考慮すると1.0%以下とすることが好ましく、さらに好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.2%以下である。

【0019】Alは、一般に脱酸材として用いられるが、Si以上に強い窒化物形成元素であるため、上述のSiと同様に過剰な添加は好ましくない。また、Alを多量に含有する溶鋼は casting 時にノズルの閉塞等を起こし易く生産性を阻害する。さらに鋼板表面の疵の原因ともなるため4.0%以下とする。好ましい範囲は2.5%以下、さらに好ましくは1.5%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。

【0020】Ti、Nb、およびBも、強い窒化物形成元素であり、過剰な添加は好ましくない。しかし、適量存在した場合、非常に微細な窒化物を形成し結晶粒の超微細化効果を補う効果を有し、延性の劣化を補って余りあるほど顕著に高強度化させることも可能であるため必要に応じて利用することも有効である。TiおよびNbについては、各々0.2%以下、さらに好ましくは

0.1%以下とし、Bについては、0.02%以下、好ましくは0.005%以下とする。

【0021】Cは、過剰に存在するとセメンタイトを形成し延性を劣化させる場合があるだけでなく、セメンタイトの形成およびそれに起因する複雑な変態挙動を制御するために厳格な熱履歴の制御が必要となるので、あえて添加する必要はない。一方、オーステナイト安定化元素であるため適量であれば本発明の機構による結晶粒微細化効果に好ましい影響を与え、発明効果を得るためのN下限を緩和し窒化等によるN含有量を増加させる際の負荷を軽減する。脱炭コストを考えると下限は0.0005%程度であるが、本発明においては窒化の進行とともに脱炭が効果的に起き、通常では達成し難い超極低炭素化が図られる場合もある。このため下限を0.0001%とする。上限はオーステナイト安定化効果とセメンタイト形成を考慮し0.2%とする。好ましくは0.1%以下、通常、自動車部品等に用いられる、いわゆる加工用普通鋼程度の0.05%以下でも全く問題はない。

【0022】NiおよびCrは、本発明において特別な意味を有する。従来より、NiおよびCrを多量に含有する、いわゆるステンレス鋼において0.1%程度以上のNを含有する鋼が製造されている。一般に、本発明鋼が対象としているような自動車部品等に使用されるCr、Ni等を多量には含有しない、いわゆる普通鋼ではNの含有量は0.03%程度が限度である。これは通常、鋼の成分調整が行われる溶鋼段階でのNの溶解量には熱力学的に限界があるとともに、 castingにおける凝固時の温度低下とともに鋼中のN固溶可能量が大きく低下しガス化するためブローホールの発生が顕著になり鋼板表面の性状が著しく劣化してしまうことからの規制である。

【0023】一方、Cr、Ni等を10%程度から数10%含有する、いわゆるステンレス鋼では溶鋼を含む鋼中へのN溶解の許容量が熱力学的に格段に大きくなるため多量のN含有鋼の製造が可能となっている。しかし、ステンレス鋼においても通常の製法ではN量の上限はせいぜい0.3%程度である。このような、従来の高Nステンレス鋼でもNの多くはCr窒化物を形成してしまうため、また、様々な窒化物、炭化物の形成およびそれらにも影響を受ける変態挙動を考慮した制御がなされていないため、本発明の重大な進歩性の一つである超微細粒化効果を全く活用していない状況である。本発明鋼では凝固移行にN添加を行なうため上記のような熱力学に起因した原理的な制限がなくなり、Cr、Ni等を高濃度に含有せずとも高いNの含有が可能となっている。とは言え、本発明鋼で例えば耐食性を付与する等の本発明以外の目的でCr、Niを添加することは可能である。

【0024】Crは強力な窒化物形成元素であるため過剰な添加は好ましくない。耐食性等への効果と添加コス

トを考え、好ましい範囲を20%以下とする。好ましくは10%以下、さらに好ましくは5%以下、また、3%以下であれば窒化物形成の影響は大幅に軽減される。Niはオーステナイト安定化元素であり、本発明の効果に好ましい影響を与える。添加コストを考え10%以下とする。しかし、過剰な添加はオーステナイトを過剰に安定化させ最終的に常温まで多量のオーステナイト相を残留させ主としてフェライト相からなる結晶粒の微細化効果を損ねる場合がある。変態を介した超微細化効果についてはNiとはほぼ同等の効果を有するMnを活用した方がコスト的に大幅に有利であるためNi量は好ましくは5%以下、さらに好ましくは2%以下とする。

【0025】Pは特に限定する必要はないが、Siと同様、適量であれば延性をそれほど劣化させず高強度化を達成するには有効な元素であり、また、Nb等と同様に元々結晶粒の微細化効果を有し、本発明による超微細化効果を補う効果を発揮し延性の劣化を補って余りあるほど顕著に高強度化させることも可能であるため必要に応じて利用することも有効である。脱Pコストと過剰添加による延性劣化を考慮し、0.001~0.5%とする。

【0026】Sも本発明においては、あえて添加する必要はなく、MnSを形成し本発明が必要とするMnの効果を減じる害があるため低い方が好ましい。従って、0.0001~0.1%とする。また、深絞り、張出し、めっき、耐食、溶接、靱性に限らず、耐摩耗性やデント性など様々な使用特性を向上させる目的で、さらには casting性、圧延性など製造上の課題を改善する目的でSn、Sb、Bi、Mo、V、W、Ta、Se等の各種元素を適量添加することは本発明の効果を何ら損なうものではない。

【0027】本発明鋼板の具備する特徴は結晶粒径が非常に微細なことである。通常の高強度鋼板が数 μm ~10 μm 程度の粒径を有することから本発明鋼の結晶粒の直径を5.0 μm 以下と限定する。望ましくは2.0 μm 以下、さらに好ましくは1.0 μm 以下であり、組織の微細化に関しては条件を制御することにより0.5 μm および0.1 μm 以下、さらなる微細化も可能である。粒径が微細であるほど特性上の特徴も明確になる。また、組織の微細化により、従来知見より向上が期待される特性、例えば、耐摩耗性や疲労特性などについても、好ましい効果を得ることができる。

【0028】本発明は、基本的にフェライト相を主要相としているが、オーステナイト安定元素であるN、Mnを比較的多量に含有し、結晶組織の微細化に変態が関与していることが予想されることから、その組織中にオーステナイトが残留する場合がある。残留オーステナイトは強度-延性バランスの改善に有効であることから体積率が相当量になっても微細組織に起因する良好な特性が顕著に阻害されることはない。

【0029】しかし、残留オーステナイトの体積率が20%を超すような材料に極度に厳しい成形を施した場合、加工中に歪に誘起された変態により生成するマルテンサイト相が応力の集中を招き延性が低下する場合があることや、プレス成形した状態で存在する多量のマルテンサイト相が二次加工性や衝撃性の低下を引き起こすことがあるので、残留オーステナイトの体積率を20%以下とすることが好ましい。オーステナイト相以外にもマルテンサイト相やベイナイト相などFeを主体とした相、さらにはFeまたは添加元素による窒化物や炭化物など多様な相の存在を勘案すると、好ましい範囲はフェライト相の体積率で50%以上である。

【0030】次に、本発明鋼板の製造方法について説明する。本発明の特徴は従来の加工用鋼板では考えられなかったほどの高濃度のNを含有させることである。従来鋼のように溶鋼段階で成分調整し多くのNを含有させることは困難であるが鋼片または鋼板への窒化を適用すると比較的容易に高濃度のNを含有させることが可能になる。この窒化の方法はガスによるもの液体中で行うもの、さらには固体との接触やイオンやプラズマ照射など

によるものが考えられる。いずれも窒化处理において含有N量を0.05%以下から、例えばNを0.05%以上増加させることが可能なものである。

【0031】工業的な生産性等を考慮するとガスによる窒化が実用的である。ガスによる窒化の場合は板温550℃以上でアンモニアを2%以上含む雰囲気中で1秒以上保持、または550～800℃のアンモニアを2%以上含む雰囲気中で1秒以上保持する。窒化は主として高温の金属表面に雰囲気が接触し雰囲気が分解する際に生じるN原子が金属中に侵入することで生じるので窒化反応が起きる際の温度の制御が重要である。後述するように温度がこの範囲を外れると窒化効率が低下し、必要量のN化に長時間を要する。また、低温側に外れた場合は多量の鉄窒化物を形成しそのままでは本発明鋼で必要とする結晶粒の微細化において好ましくNを活用することができない場合もある。好ましい温度域の下限は590℃、さらに好ましくは620℃である。高温側の温度は板温度のみが雰囲気温度に対して高温である場合と、雰囲気温度そのものが高温に保持される場合で事情が多少異なる。

【0032】まず、板温度が雰囲気温度に比較し高温になっている場合について説明する。これは、例えば雰囲気は特別に加熱することなく、高温に加熱された鋼板を、鋼板温度より低い雰囲気内に挿入する場合であり、例えば連続炉の前半部で通常の窒化が殆ど起きない雰囲気中で鋼板を加熱しておき、連続炉の後半部は加熱しない窒化雰囲気にしておき、この中を通板させることで窒化を行なうような設備が想定できる。または連続ラインの途中で通電加熱等で鋼板を加熱し高温のまま室温程度の窒化雰囲気で満たされた槽内を通過させることで窒化す

るような設備が想定できる。この場合は高温の金属表面、すなわち加熱された鋼板表面で雰囲気中のNの分解が起き、Nが鋼中に侵入し鋼板の窒化が進行する。

【0033】この場合には雰囲気中のNの分解および鋼中でのN拡散をより活性化するため板温度は高温であるほど好ましい。鋼板の加熱のための効率やコスト等を考えると通常1000℃以下とする。好ましくは900℃以下で800℃以下でも窒化効率は実用的に十分なものである。ただし、連続炉を想定した場合、低温雰囲気中への高温鋼板の連続的な挿入により、窒化炉内に新たな雰囲気を持続して導入しているとしても、窒化炉内への連続的な熱の持込により窒化雰囲気中の温度は多少なりとも上昇する可能性がある。窒化雰囲気中の温度があまりに上昇すると後述するように炉材として使用されている金属部での雰囲気中のNの分解が起きるようになり鋼板への窒化効率が低下する場合があるので低温雰囲気中へ高温鋼板を挿入しての窒化を行なう場合には熱の移動および雰囲気温度の管理が重要である。

【0034】もう一つの方法として雰囲気温度そのものを窒化が起きる程度の高温に保持しておき、その中に雰囲気と同程度まで加熱された鋼板を挿入する場合について説明する。これは、例えば通常の連続焼鈍ラインにおいて、通常高温雰囲気が満たされている加熱炉および保熱炉の炉内に雰囲気中のガス成分のみを窒化ガス成分に変更し、通常と同様に鋼板を通板するような工程が想定できる。この工程で再結晶も同時に行なう場合は再結晶前半部で鋼板が窒化してしまうと鋼板の再結晶温度が上昇し、熱処理後に鋼板に未再結晶部が残存し加工性を劣化させる場合があるので、加工性等に好ましくない場合には注意が必要である。

【0035】これを避けるには前半部での温度履歴と雰囲気成分を制御し、再結晶と窒化の時期を適当に制御し、再結晶が十分に起きた後に窒化が進行するようにする必要がある。この工程においては雰囲気温度が高すぎると鋼板の通板とは無関係に炉材の一部として使用される、例えば炉体そのものや各種の通板ガイドロール、加熱のためのバーナーなどの金属部分での雰囲気中のNの分解が頻繁に起きるとともに雰囲気自体でも分解・反応が進行し、雰囲気中の窒化能を低下させるため鋼板の窒化効率が低下する。また、炉体や各種部品が窒化してしまうため炉体そのものの機能を低下させる場合もある。このため、好ましい雰囲気温度を800℃以下とする。好ましくは750℃以下である。

【0036】ガス組成は特に限定しないが、N化に必要なアンモニアの濃度を窒化効率の観点から0.5%以上とする。窒化自体はアンモニアが0%でも雰囲気中に窒素が存在するば起きる可能性があるものであり、鋼板が非常に薄く必要なN含有量にするためのN化量も小さい場合には希薄アンモニア雰囲気の適用も可能である。通常の加工用鋼板を想定すればアンモニア濃度は2%以

上、好ましくは 5% 以上、さらに好ましくは 10% 以上、さらに好ましくは 20% 以上とする。窒化雰囲気は窒化が起きることによって雰囲気そのものの組成が変化するため一義的には確定できないし、厳格に窒化が進行している鋼板極表面での雰囲気組成を確定することは困難である。

【0037】本発明では雰囲気組成については、窒化炉内に連続的にガスが導入されている場合はそのガスの体積分率を用いることとする。また、炉内に導入している雰囲気と窒化が進行している炉内の雰囲気が異なることが想定される場合には通常環境測定等で用いられる程度の手法を用い窒化炉内の適当な場所で雰囲気を採取しその体積分率を測定するものとする。アンモニア以外の雰囲気が主として N_2 と H_2 である場合は窒化効率の観点からは N_2 濃度を高くする方が有利である。

【0038】また、窒化に際しての本発明の温度および本発明の雰囲気中での保持時間は必要な鋼中 N 量との兼ね合いで決定される。連続焼鈍の場合にはせいぜい 30 分が限度であるが、箱焼鈍などを用いることで数時間以上、数日の処理も可能となる。板厚にもよるが N 量の確保の観点から 1 秒以上は必要である。上限は操作性や生産性などを考慮し 20 日以内が望ましい。通常の連続焼鈍ラインを用いて窒化を行なう場合に生産性も考慮すれば 300 秒以下が好ましい。

【0039】N 化のタイミングは焼片～焼鈍板のいずれでも可能であるが、窒化では表面から鋼内部への N の拡散を利用しているため板厚は薄いほど高濃度の N 化が容易となる。通常は最終製品に近い形状に加工された後に窒化することが有利となる。鋼板の場合は熱間仕上げ圧延以降の工程で行うことが好ましく、通常の冷延鋼板の製造においては最終焼鈍工程中で焼鈍炉の一部または全部を発明雰囲気にするだけで N 化を行うことが生産上は都合がよい。

【0040】工程の前半で高濃度の N を含有させ、その後の高温処理または適当な温度での安定により結晶粒の微細化に都合の良い熱履歴を付与する工程も可能であるし、焼鈍工程の最高温度への到達により再結晶および適当な延性を付与した後に N 化を行うような工程も可能である。また、これらを組み合わせたり、高温再結晶の後、発明範囲内の低温で窒化を行い、その後再び高温に昇温し組織制御を行うような工程によっても本発明の効果は何ら損なわれるものではない。

【0041】結晶粒の微細化は高 N を含有させた後の熱履歴を制御することでより容易に達成できる。この熱処理は窒化処理と連続している必要はなく、いったん常温まで冷却した後、またはめっき処理や何らかの加工などを行った後に行っても構わない。また、特に鋼板表面から窒化した場合には N 濃度の鋼板板厚方向での偏析が考えられるが、高温保持による N の拡散によりこれを解消する場合には必要な温度と時間を制御する。熱処理条件

としては最高到達温度の制御が重要で、800℃以上に到達させるのが望ましい。好ましくは 850℃以上、さらに好ましくは 900℃以上である。保持時間は数秒で十分であるが、必要により数分または数時間以上保持しても構わない。

【0042】また、窒化後の熱処理の最終工程において中間温度で保持することで強度延性のバランスをさらに向上させることが可能である。これは鋼中の固溶 N および Fe 窒化物の形態が好ましく変化させるためと考えられる。保持温度は 50～550℃とする。この範囲でも高温域での保持は Fe 窒化物の生成を過剰に促進させ延性が極端に劣化することがあるので上限は好ましくは 500℃、さらに好ましくは 450℃とする。低温域では好ましい窒化物の形態変化に長時間を要するため下限は好ましくは 80℃以上、さらに好ましくは 100℃以上とする。

【0043】100～150℃近傍で生成する Fe 窒化物は Fe 比率が高いのに対し、350～450℃近傍の高温で生成する Fe 窒化物は低温で生成するものより Fe 比率が低めで、温度により Fe 窒化物の組成および形態が異なることからそれぞれ向上させる特性も異なることが予想されるので用途に応じた温度範囲を選定することが重要である。この温度域での滞在時間は低温ほど長時間とする必要が生ずるのは言うまでもないが、明確な効果を得るには 10 秒以上が必要である。

【0044】また、この中間温度域での保持効果をより顕著にするにはその直前に行われた 650℃以上に到達した熱処理において 650℃以上の温度から 400℃以下の温度まで 10℃/秒以上の冷却速度で冷却しておくことが効果的である。好ましくは 50℃/秒以上である。ただし、過度に急速な冷却は鋼成分や冷却終了温度にもよるが、鋼中にマルテンサイト相を生成させ延性を劣化させる場合があるので注意が必要である。上に述べた中間温度域での熱処理により鋼組成を好ましく制御した後は、この組織を保持するため 550℃を超える温度への加熱は避けるのが望ましい。550℃を超える温度への加熱を行なうと上記の中間温度での保持による特性向上効果のかかなりの部分が消失する。580℃以上では中間温度での保持による特性向上効果は殆どみられなくなる。

【0045】本発明の特徴である微細組織は用途によっては鋼板の全ての部分が微細である必要はなく、耐摩耗性や疲労性の向上には表層のみが微細化されていればかなりの効果を得ることができる。また、部分的に組織が異なることで、強度や靱性など微細粒が有利な特性と、延性など粗大粒が有利な特性を組み合わせた複合機能を持たせることも可能となる。部分的に組織を変化させる方法としては、例えば成分を不均一にすることが考えられ、本発明のように窒化を行うものでは鋼板表面から中心へ N の濃度勾配を付与し、他の元素は実質的に均一と

する方法が考えられる。

【0046】更に、本発明においては微細組織の発現にN以外のMn等の成分の影響が見られる。従って、Mn濃度が場所的に異なる鋼を一般に知られている爆着や圧着などの方法を用いて複層鋼として製造しこれを窒化するという方法も有効である。また、窒化後に行う調質熱処理において部分的に温度を変化させることでも組織を制御できる。本発明鋼の用途はその形状などにより何ら限定されるものではなく、鋼板として自動車、容器、建材など一般的に鋼板が使用されている用途に適用し本発明の効果をj得ることができる。また、微細粒を形成した後何らかの加工を施して強度調整、形状調整を行っても発明の効果が失われるものではない。

【0047】

【実施例】（実施例1）Nを0.010%以下含有する鋼片を通常の条件で熱延、冷延し得られた厚さ0.6mm*
表

*mの冷延鋼板について、鋼A-Eは800℃、1分の再結晶焼鈍、650～700℃、5～10分の窒化处理、900℃、2分の調質熱処理を行い、鋼F-Iは800℃、1分の再結晶焼鈍の後、すべて0.6%で調質圧延し各種特性を調査した。成分を表1に示すが、鋼A-Eにおいてはアンモニアガスを含む高温雰囲気jで保持することによりN化を行い高濃度にNを含有させており、表1中のN量は最終製品での値である。鋼中N量は窒化处理での上記の範囲の温度、時間および表1に示すアンモニアガス濃度で調整した。特性の評価結果を表2に示す。一般に強度レベルが異なると成分等も異なり各種特性も大きく異なる場合があるため本実施例では強度レベルを550～650MPaの範囲のものについて比較する。

【0048】

【表1】

鋼	鋼 成 分 (mass%)								窒 化	備 考
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	その他	アンモニア 濃度%	主たる強化法 (種 類)
A	0.001	0.03	1.2	0.003	0.004	0.03	0.10		10	組織強化 (微細粒)
B	0.020	0.01	2.0	0.009	0.009	0.005	0.22		10	
C	0.002	0.10	2.5	0.009	0.022	0.09	0.46		20	
D	0.033	0.01	2.5	0.028	0.010	0.01	0.52		20	
E	0.055	0.01	2.5	0.013	0.012	0.06	0.23		20	
F	0.002	1.5	2.5	0.088	0.010	0.06	0.012		—	固溶体強化
G	0.057	0.3	2.0	0.009	0.008	0.07	0.004	Nb:0.2%	—	析出強化 (微細粒)
H	0.13	1.2	2.0	0.009	0.008	0.8	0.003		—	複合組織 (TRIP鋼)
I	0.085	0.03	2.0	0.009	0.008	0.01	0.006		—	加工強化 (繰返し重ね 圧延)

【0049】

【表2】

表 2

No.	鋼	TS /MPa	El (%)	粒径 (μm)	靱性	めっき 性	オーステ ナイト (%)	安定性 1	安定性 2	安定性 3	備 考
1	A	540	36	2.5	○	○	0	○	○	○	発 明 鋼
2	B	590	32	1.5	○	○	0	○	○	○	
3	C	590	28	0.8	○	○	0	○	○	○	
4	D	620	33	1.0	○	○	0	○	○	○	
5	E	630	28	0.6	○	○	0	○	○	○	
6	F	580	28	8	×	×	0	×	○	○	比 較 鋼
7	G	600	23	2.5	○	○	0	×	×	○	
8	H	620	33	8	△	×	4	×	×	×	
9	I	650	2	0.5	△	○	0	×	×	×	

安定性 1 : 溶接時の熱影響部での組織による評価

安定性 2 : 700℃、2分の熱処理後の組織による評価

安定性 3 : 合金化溶融亜鉛めっき材の強度-延性バランスによる評価

【0050】本発明鋼はいずれも特性が良好である。これに対し、比較鋼では合金成分のためめっき性が低いものや、溶接やめっき処理などを行った後には何らかの特性が劣化してしまう。加工性は JIS 5 号引張試験片によるゲージ長さ 50mm、引張速度 10mm/min の常温引張試験で評価した。結晶粒径は通常行われる断面組織観察において、特定面積内に観察される結晶粒の数から結晶粒 1 個あたりの断面積を求め、さらにこの結晶粒の断面形状を円とした場合の直径として求めた。

【0051】微細組織の熱履歴に対する安定性は以下の二つの熱履歴に対し、熱履歴前後の結晶粒径を上述の方法で求め顕著な組織粗大化が起きていないものを合格とした。熱履歴の一つは溶接前後の変化を検討した。具体的には実用的な溶接条件でスポット溶接を行った場合の熱影響部の組織を観察した。もう一つは溶融めっき工程など比較的高温の熱処理を想定したもので、700℃、2分の熱処理後の組織を観察した。

○ : 変化なし

△ : 変化小

× : 変化大

【0052】さらに熱履歴に対する材質特性の安定性として、実用的な条件で合金化溶融亜鉛めっきを行った鋼板について JIS 5 号引張試験片によるゲージ長さ 50mm、引張速度 10mm/min の常温引張試験で強度と伸びを評価し、めっき前の特性と強度-延性バランスの変化を比較した。

○ : 変化なし

× : 軟化、延性劣化の一方または両方

【0053】めっき性は実用的な条件で合金化溶融亜鉛めっきを行った鋼板について不めっき発生とめっき密着性について行い、不めっきは目視で有無を判定し、めっき密着性はめっき鋼板の 60 度 V 曲げ試験を実施後テープテストを行い、テープテスト黒化度が 20% 未満であれば合格とした。靱性は JIS に準じた方法で評価した。鋼板中の残留オーステナイトの体積率は MoK α 線を用いた X 線回折の 5 ピーク法で測定した。

【0054】(実施例 2) N を 0.010% 以下含有する鋼片を通常の条件で熱延、冷延し得られた厚さ 0.8mm の冷延鋼板について、鋼 A-E は 800℃、1 分の再結晶焼鈍、650~700℃、5~10 分の窒化処理、900℃、2 分の調質熱処理を行い、鋼 F-I は 800℃、1 分の再結晶焼鈍の後、すべて 0.6% で調質圧延し各種特性を調査した。成分を表 3 に示すが、鋼 A-E においてはアンモニアガスを含む高温雰囲気で保持することにより N 化を行い高濃度に N を含有させており、表 3 中の N 量は最終製品での値である。鋼中 N 量は窒化処理での上記の範囲の温度、時間および表 3 に示すアンモニアガス濃度で調整した。

【0055】特性の評価結果を表 4 に示す。一般に強度レベルが異なると成分等も異なり各種特性も大きく異なる場合があるため本実施例では強度レベルを 900~1100MPa の範囲のものについて比較する。尚、加工性等の評価方法は実施例 1 と同じ方法とした。本発明鋼はいずれも特性が良好である。これに対し、比較鋼では

合金成分のためめっき性が低いものや、溶接やめっき処理などを行った後には何らかの特性が劣化してしまう。*

*【0056】

【表3】

表 3

鋼	鋼 成 分 (mass%)								窒 化	備 考
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	その他	アンモニア 濃度%	主たる強化法 (種 類)
A	0.002	0.02	1.2	0.005	0.007	0.01	0.37		10	組織強化 (微細粒立)
B	0.025	0.01	2.0	0.012	0.007	0.03	0.88		20	
C	0.031	0.05	2.5	0.011	0.015	0.003	1.2	B:0.001%	20	
D	0.030	0.21	1.0	0.008	0.012	0.02	1.8	Ni:0.5%	30	
E	0.15	0.01	2.5	0.010	0.007	0.04	0.7		30	
F	0.002	2.5	4.5	0.21	0.010	0.05	0.014	B:0.001%	—	固溶体強化
G	0.10	0.3	2.0	0.008	0.008	0.07	0.002	Nb:0.2% Cu:2.0%	—	析出強化 (微細粒立)
H	0.20	1.8	2.2	0.011	0.009	1.3	0.002	Cu:1.0%	—	複合組織 (TRIP鋼)
I	0.035	0.03	2.0	0.012	0.008	0.01	0.004		—	加工強化 (繰返し重ね 圧延)

【0057】

【表4】

表 4

No	鋼	TS /MPa	El (%)	粒径 (μ m)	靱性	め っ き 性	オーステ ナイト (%)	安定性 1	安定性 2	安定性 3	備 考
1	A	920	25	1.2	○	○	0	○	○	○	発 明 鋼
2	B	990	22	0.6	○	○	2	○	○	○	
3	C	1090	16	0.7	○	○	10	○	○	○	
4	D	1070	16	0.3	○	○	15	○	○	○	
5	E	1010	18	0.3	○	○	6	○	○	○	
6	F	980	10	6	×	×	0	○	△	○	比 較 鋼
7	G	1050	7	1.8	△	△	0	×	○	○	
8	H	950	20	5	×	×	8	×	×	△	
9	I	1100	1	0.2	×	○	0	×	×	×	

安定性1:溶接時の熱影響部での組織による評価

安定性2:700℃、2分の熱処理後の組織による評価

安定性3:合金化溶融亜鉛めっき材の強度-延性バランスによる評価

【0058】(実施例3) Nを0.010%以下含有す mmの冷延鋼板について、800℃、1分の再結晶焼
る鋼片を通常の条件で熱延、冷延し得られた厚さ0.4 50 鈍、650~700℃、1~5分の窒化处理、900

て、30秒の調質熱処理の後、すべて0.6%で調質圧延し各種特性を調査した。成分を表5に示すが、全ての鋼はアンモニアガスを含む高温雰囲気で保持することによりN化を行い高濃度にNを含有させており、表5中のN量は最終製品での値である。鋼中N量は窒化処理での上記の範囲の温度、時間および表5に示すアンモニアガス濃度で調整した。本実施例は鋼A-CでMnの効果、*

表

*鋼D-GでSiの効果、鋼H-JでNbの効果を見るために行なったものである。なお、加工性等の評価方法は実施例1と同じ方法とした。特性の評価結果を表6に示す。

【0059】

【表5】

5

鋼	鋼 成 分 (mass%)								窒 化	備 考
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	その他	アンモニア 濃度%	主たる強化法 (種類)
A	0.002	0.02	3.5	0.008	0.009	0.02	0.09		1	組織強化 (微細粒)
B	0.002	0.02	5.5	0.008	0.006	0.03	0.09		1	
C	0.002	0.05	15.0	0.01	0.008	0.02	0.09		1	
D	0.002	0.6	2.0	0.005	0.003	0.06	0.32		20	
E	0.002	1.7	1.8	0.006	0.002	0.05	0.33		20	
F	0.002	3.2	1.8	0.012	0.001	0.06	0.35		20	固溶体強化
G	0.002	4.5	1.9	0.006	0.003	0.07	0.38		20	析出強化 (微細粒)
H	0.03	0.4	2.2	0.005	0.009	0.05	0.39	Nb:0.002%	10	複合組織 (TRIP鋼)
I	0.03	0.5	2.2	0.003	0.012	0.07	0.31	Nb:0.02%	10	
J	0.03	0.4	2.2	0.004	0.013	0.06	0.28	Nb:0.19%	10	

【0060】

【表6】

表 6

No	鋼	TS /MPa	El (%)	粒径 (μm)	靱性	めっき 性	オーステナイト (%)	安定性 1	安定性 2	安定性 3	備考
1	A	700	28	1.1	○	○	0	○	○	○	発 明 鋼
2	B	720	30	0.8	○	○	10	○	○	○	
3	C	700	14	— #1	×	○	>50	×	×	×	比
4	D	800	28	0.5	○	—	8	○	○	—	発 明 鋼
5	E	830	24	0.4	○	—	2	○	○	—	
6	F	850	18	0.4	○	—	0	○	○	—	比
7	G	870	3	4.2 #2	×	—	0	×	○	—	発 明 鋼
8	H	730	28	1.2	○	○	6	○	○	○	
9	I	840	24	0.6	○	○	2	○	○	○	
10	J	1100	20	0.1	○	○	0	△	○	○	

安定性1：溶接時の熱影響部での組織による評価

安定性2：700℃、2分の熱処理後の組織による評価

安定性3：合金化溶融亜鉛めっき材の強度-延性バランスによる評価

*1：混粒およびマルテンサイト相が多いため粒径特定できず

*2：混粒大

【0061】Mnの効果を示している鋼A-Cの比較より過剰なMn添加がオーステナイトを過度に安定化し多量に残存させ延性にとって不都合な混相・混粒組織を形成し材質が劣化することがわかる。また、鋼D-Gの比較より過剰なSi添加により混粒組織が発生し延性が低下することがわかる。鋼Gでは鋼中に多量のSi窒化物が生成しており、主として固溶Nによると考えられる熱的に安定な微細結晶粒の生成効果が低下していると推測される。さらに、鋼H-Jの比較よりNb添加による結晶粒微細化効果の増長がわかる。なお、データは省略するが、本発明でMnと同様の効果を有すると考えているNiについてはMnと同様の傾向を示す結果を、本発明でSiと同様の効果を有すると考えているAlについてはSiと同様の傾向を示す結果を、本発明でNbと同様の効果を有すると考えているTiおよびBについてはNbと同様の傾向を示す結果をそれぞれ得ている。

【0062】（実施例4）C：0.002%、Si：0.02%、Mn：2.4%、P：0.01%、S：0.01%、Al：0.04%、CrおよびNi：0.1%以下、N：0.003%を含有する鋼片を通常の条件で熱延、冷延し得られた厚さ0.2mmの冷延鋼板について、800℃、1分の再結晶焼鈍の後、通電加熱で

790℃に加熱した鋼板の両表面に40%のアンモニアガスを含む室温のガスを吹き付けることで5分間の窒化処理を行い、その後空冷で室温まで冷却したNを0.4%含む鋼板を用いて、その後の熱処理の影響を示す。この窒化後の熱処理として請求項10に関連する熱処理として900℃、2分の熱処理を行い、その後の冷却速度を請求項12との関連で変化させ、その後さらに請求項11および12に関連する熱処理として450℃または100℃での保持、さらに引続き同じく請求項11および12に関連する550℃を超える温度に保持する熱処理として650℃、30秒の熱処理を行った。

【0063】各熱処理は窒化処理も含め各熱処理間で室温程度まで冷却することなく連続的に施すことも可能であるが、本実施例においては各熱処理の影響を見るため各熱処理終了時点での材質を評価する必要があるため、各熱処理後は室温まで冷却し、次の熱処理のための加熱を行なうように独立して行なった。熱処理条件および特性の評価結果を表7に示す。表7中の熱処理2および熱処理3における冷却は空冷とした。本実施例においては鋼成分が同一であり、かつ全ての材料が実用的に十分な本発明内となる熱的に安定な超微細粒組織になっていることを確認しており、溶接等による熱的な安定性について

ての評価結果は省略する。本実施例においては主として強度延性バランスの変化および靱性の評価に重点を置き評価を行なった。全ての材料が本発明鋼となるため評価は特性をランク付けることで以下に行なった。

A：最高レベル

B：著しく良好

*C：良好（従来鋼以上）

この結果からわかるように窒化処理後の熱処理を適に行なうことで特性のさらなる向上が可能となる。

【0064】

【表7】

*

表 7

No	熱処理 1	熱処理 1 の 冷却速度	熱処理 2	熱処理 3	TS/ MPa	EL (%)	TS/MPa × EL	粒 径 (μm)	靱 性	オース テナイ ト(%)	備 考 (発明レ ベル)
1	なし	—	なし	なし	850	23	19550	1.2	B	0	C
2	なし	—	450℃×2分	なし	830	26	21580	0.6	B	5	B
3	900℃×4分	100℃/秒	なし	なし	1010	22	22220	0.7	A	6	B
4	900℃×4分	10℃/秒	なし*1	なし	940	23	21620	0.3	A	8	B
5	900℃×4分	100℃/秒	450℃×2分	なし	940	27	25380	0.3	A	10	A
6	900℃×4分	100℃/秒	450℃×2分	650℃×30秒	860	24	20640	6	B	4	C
7	900℃×4分	100℃/秒	100℃×30分	なし	960	25	24000	1.8	A	5	A
8	900℃×4分	100℃/秒	100℃×30分	650℃×30秒	890	24	21360	5	B	0	C

【0065】

【発明の効果】以上述べたように、本発明により高強度化、高靱性を図り、溶接や溶融めっきなどの熱履歴を経てもその特性を失うことなく、使用条件においても初期

特性を維持し、めっき付着性が良好なため高耐食性表面処理鋼板への適用も可能な高強度鋼板およびその製造方法を提供することが出来る。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C23C 8/26

識別記号

F I

C23C 8/26

テマコード* (参考)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.